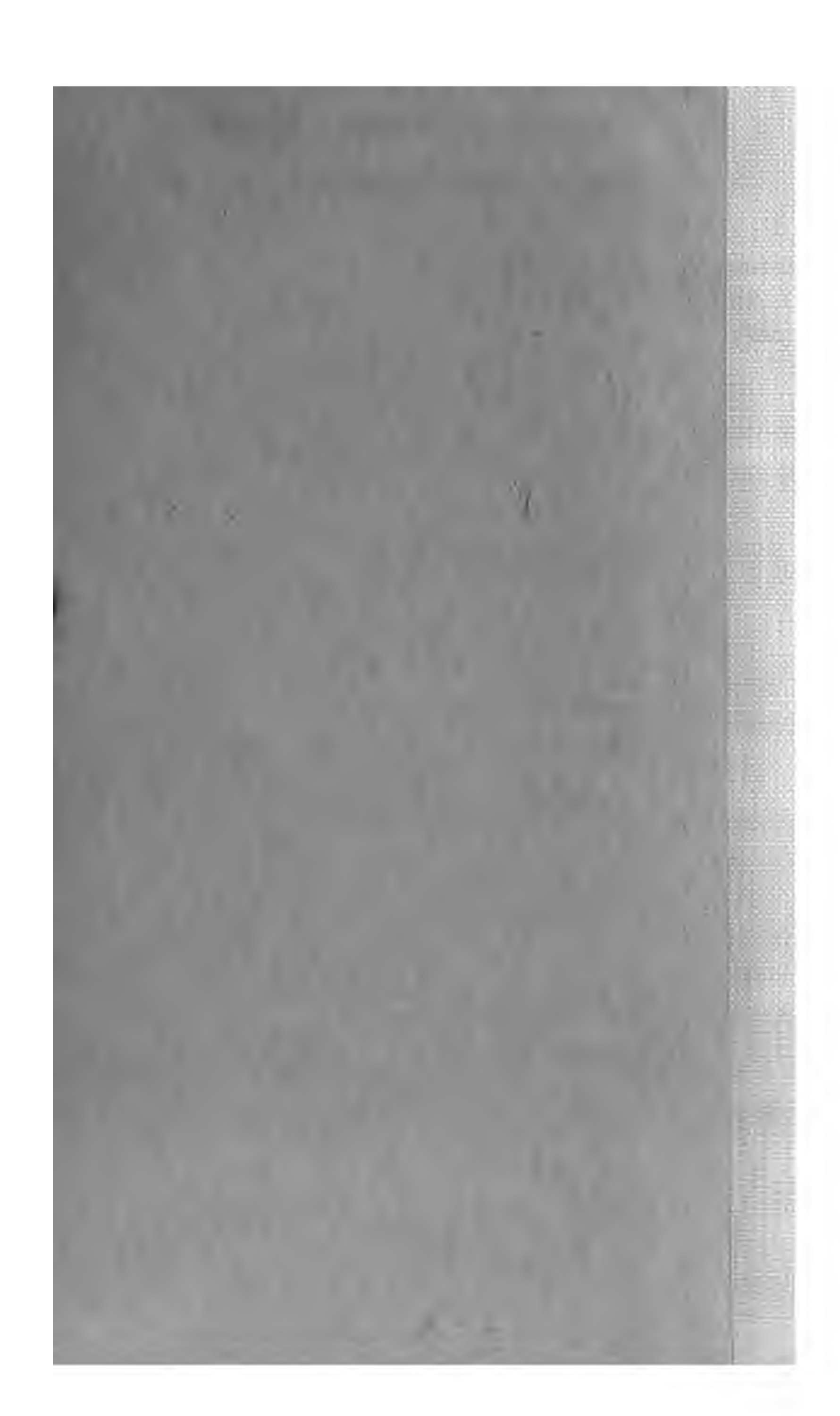


Journal
PHA









JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÆT ZU LEIPZIG

UND

RICHARD FELIX MARCHAND

LEHRER D. CHEMIE A. D. K. PR. ARTILLERIE- U. INGENIEURSCHULE Z. BERLIN.

JAHRGANG 1840.

ZWEITER BAND.

Mit zwei Kupfertafeln.

LEIPZIG 1840.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE.

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÆT ZU LEIPZIG

UND

RICHARD FELIX MARCHAND

LEHRER D. CHEMIE A. D. K. PR. ARTILLERIE- U. INGENIEURSCHULE Z. BERLIN.

ZWANZIGSTER BAND.

Mit zwei Kupfertafeln.

UNTER MITWIRKUNG

DER HERREN

R. u. W. BRANDES, BREITHAUPT, ELSNER, GENTELE, GRÆGER, HESS, v. KOBELL, LAMPADIUS, LŒWIG, LUEDERSDORFF, MULDER, MYLIUS, OSANN, SCHAUER, SCHŒNBEIN, SCHWEIZER, F. SIMON, VOGEL, WEIDMANN, WŒHLER.

LEIPZIG 1840.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Inhalt des zwanzigsten Bandes des Journals für praktische Chemie.

Erstes Heft.

Zweites Heft.

Seite

Drittes Heft.

Viertes Heft.

Fünftes und sechstes Heft.

Siebentes Heft.

Achtes Heft.

I.

Ueber die Fabrication des blausauren Kali's.

Von

J. G. GENTELE,

technischem Chemiker in Freiburg im Breisgau.

1. Ueber die Untersuchung der eisenblausauren Kalimutterlaugen.

Ich habe in Dingler's *Journal, 2. Augustheft 1836,* Einiges über eisenblausaures Kali und dessen Fabrication im Grossen bemerkt, unter anderm den schädlichen Einfluss erwähnt, den *Schwefelkalium, Kieselerde, schwefelsaures Kali etc.* unter der Pottasche äussern können. Obgleich nun ausgemacht ist, dass das reinste, von jenen genannten Unreinigkeiten freieste Kali in gewisser Proportion zur Kohle am vorzüglichsten zur Bildung von Cyaneisenkalium sein muss, so ist es doch eben so schwer, sich des reinen Stoffes stets zu bedienen. Ja man ist sogar genöthigt, solche Stoffe anzuwenden, von denen man überzeugt ist, dass sie von allen der Bildung des Cyaneisenkaliums schädlichen Unreinigkeiten enthalten. Ich meine z. B. die Mutterlaugen des eisenblausauren Kali's; diese werden nach und nach immer *kieselerdehaltiger*, je öfter sie gedient haben, denn allemal schiesst mit dem blausauren Kali wieder reines Kali heraus, während die Kieselerde zurückbleibt, die sich erstlich in jeder Portion Pottasche befindet, dann aus zufällig in den Schmelzkessel fallendem Gemäuer und aus den thierischen Stoffen selbst mit aufgenommen wird.

Eine ähnliche Vermehrung erhalten alle diejenigen Salze, welche bei der Operation des Schmelzens unzersetzt bleiben; hierzu gehören namentlich Chlorkalium und Chlornatrium, die theils schon in der Pottasche enthalten sind, theils aber erst entstehen, ohne jedoch wieder zersetzt zu werden.

Hieraus geht hervor, dass man sich bei der Fabrication bedeutend irrt, wenn man die Mutterlaugen des eisenblausauren

Kali's immerwährend statt Pottasche betrachtet und anwendet; ja wenn ein gewisses Verhältniss zwischen Anwendung der thierischen Stoffe und der Pottasche ein bestes ist, so sieht man leicht ein, dass man ganz unsicher geht, wenn man nicht auf *gegründete Ursachen* hin die eingedampfte Mutterlauge statt irgend einer Qualität und Menge Pottasche verwendet. Dieses ist nun aber auch der Fall; ja man ist in dem Fache der eisenblausauren Kalifabrication noch auf so unsicherer Praxis, wie es in keinem andern chemischen Gewerbe der Fall ist, weil theils die Wege zu genauen Untersuchungen zu langweilig sind, als dass der Fabricant Zeit darüber versäumen könnte, theils weil so viele Umstände zu gleicher Zeit in Wirkung und Beziehung treten, dass man am Ende aller und mannigfaltiger Versuche nicht weiss, welcher Ursache man die vortheilhaftere Production beizumessen habe.

Bisher hinderte die schwierige Untersuchung der *Mutterlaugen des eisenblausauren Kali's*, bevor man sie anwendete, sehr eine Vergleichung der Resultate, denn diese muss immer wieder anstatt Pottasche angewendet werden, obgleich sich diese Mutterlaugen aus schon berührten Gründen bald ganz anders verhalten müssen. Man war daher stets in Ungewissheit, in wie weit die Bestandtheile der Mutterlauge mitwirkten, da ihre Bestimmung in so kurzer Zeit, als es sein sollte, auf directem Wege nicht möglich war. Ich habe mich bemüht, eine Methode zur Untersuchung aufzufinden, wodurch sie geschehen kann und man der Schwierigkeiten überhoben ist, welche die Bestimmung der *Kieselerde* verursacht; denn die Bestimmung dieser ist die grösste Schwierigkeit, da sie sehr leicht sich in überschüssiger Säure, die man zur Ausscheidung anwendet, wieder auflöst, andere Trennungsmethoden aber noch mehr Umstände veranlassen.

Vorher noch einige Bemerkungen. Ich habe in meiner berührten Abhandlung im Dingler'schen Journale mitgetheilt, dass das schwefelsaure Kali in der Pottasche zur Erzeugung von *Schwefelcyankalium* beitrage; auf gleiche Weise muss der Schwefelgehalt der thierischen Stoffe selbst wirken, nämlich ebenfalls eine Menge dieser Verbindung erzeugen.

Das Verhalten der Mutterlaugen des blausauren Kali's ist

nun in Bezug auf Obiges äusserst merkwürdig. Wie die rohe eisenblausaure Kalilauge, aus der man das eisenblausaure Kali als Rohsalz anschiessen lässt, die Eigenschaft hat, mit allen den Reagentien, welche die *Hydrothionsäure* anzeigen, auf *Hydrothionsäure* mehr und minder stark zu reagiren, so hat diese Eigenschaft die Mutterlauge eben so und gewinnt sie immer mehr, je öfter sie gebraucht wurde, wohl aus demselben Grunde, aus welchem sich der Gehalt der andern Salze und der Kieselerde eben so vermehrt, jedoch ohne dass man das Dasein von schwefelblausaurem Kali nachweisen könnte, da die Entziehung des Schwefels durch Metalloxyde zwar gelingt, aber in Ungewissheit lässt, ob Blausäure mit ihr verbunden war, die sich sehr schnell in Ammoniak zersetzt, welches sich ohne dieses aus der Lauge entbindet. Eine Fällung mit einem Metallsalze giebt aber immer nur einen Niederschlag, der dem des Schwefelmetalls an Farbe gleich ist.

Auch die Grösse dieses Bestandtheils muss untersucht werden können, damit man beurtheilen kann, wann die fernere Verwendung dieser Mutterlauge zu grossen Nachtheil hervorbringt.

Untersuchungsmethode der eingedampften blausauren Kalimutterlaugen.

Die Untersuchung derselben muss von einer solchen Probe geschehen, die der Mutterlauge, wie man sie wieder anwendet, gleich ist. Mehrere Stücke der Suite werden zusammengenommen, zerstossen und durch einander gemengt, und damit diess auf's genaueste geschehe, noch das Zerstossene und Gemengte zusammen gesiebt.

a) 5 Gramme davon untersucht man alkalimetrisch vermittelst einer Probeflüssigkeit, welche für unverwitterte krystallisirte Soda 36 Grade zeigt, um den Alkaligehalt kennen zu lernen. Jeder Grad des Alkalimeters zeigt für 100 der untersuchten Mutterlauge 0,915 Kaligehalt an. Mithin wären in 100 einer untersuchten Mutterlauge von 50 Graden z. B. 45,750 Theile Kaligehalt. Dieser wird als Bestandtheil vorgemerkt.

b) 100 Gramme davon wiegt man eben so genau ab und löst sie in einem kleinen Zuckergläschen in Wasser auf; dann

wiegt man ein passendes Gläschen mit verdünnter Schwefelsäure (alkalimetrischer Probeflüssigkeit) sammt dem Inhalt, damit man zurückwiegen könne, was man herausgiesst. Damit nichts verschleudert wird, muss das Gläschen zum Ausgiessen bequem sein. Erstere Auflösung sei in dem Gläschen A, so bestimmt man ihr Gewicht mit dem Glase, also ihr Bruttogewicht, auf's genaueste und setzt es = A. Eben so verfährt man mit der verdünnten Schwefelsäure, deren Bruttogewicht (Gewicht sammt dem Glase) man = B setzt. Nun sättigt man die Lösung A mit der Schwefelsäure aus B, bis kein Aufbrausen mehr erfolgt (das Glasstäbchen zum Umrühren in A ist dazugewogen), und wiegt beide Gefässe mit ihrem Inhalt wieder.

Man erhält dann ein Gewicht A II und B II.

Die Schwefelsäure, die aus B I gegossen wurde, beträgt x und wird zu A gezählt, und A II soll nun = A + x sein. Allein da beim Sättigen der Auflösung in A *Kohlensäure* und *Hydrothionsäure* entweicht, welche wiegen, so findet man auf der Wage gegen A + x eine Differenz, welche nun, wenn das Wägen überall genau und auf einer genauen Wage und die Manipulation ohne Verschleuderung geschehen ist, = dem Gewicht dieser Gase gesetzt werden kann, welches man einstweilen vormerkt.

c) Es ist nun nothwendig, einen andern Versuch anzustellen, aus welchem hervorgeht, wie dieses gefundene Gewicht auf die Hydrothionsäure und Kohlensäure zu theilen ist. Zu dem Ende verschaffe man sich *chemisch reines kohlensaures Bleioxyd*, welches man sich am besten selbst durch Fällung von Bleizucker mit kohlensaurem Natron verschafft, und wende es in trocknem Zustande an. Man wiege sich davon in ein Gefäss ein gewisses Gewicht und tarire das Gefäss sammt Löffelchen zum Herausnehmen, um nachher es wieder abwiegen und das Davongenommene bestimmen zu können. Ferner mache man eine Auflösung von 100 Grammen der zu untersuchenden Mutterlaugen und filtrire sie unter Hinzugabe der Aussüsswasser. In diese Lösung trage man erst gramm-, dann decigrammweise von dem Bleiweisse ein, aber nicht über den Punct, wo aller Schwefel des Schwefelkaliums entzogen ist.

Dieser Punct ist erreicht, wenn etwas Geringes des zugesetzten Bleiweisses weiss niederfällt, oder wenn, was sich besser erkennen lässt, ein mit Bleizuckerlösung getränktes Papierchen nicht mehr braun gefärbt wird. Die Vorsicht ist anzuwenden, dass man nicht eher wieder eine neue Portion des kohlensauren Bleioxyds hinzuthue, als bis das erst zugesetzte gut zertheilt ist und Zeit hatte, sich in Schwefelblei zu zersetzen. Am sichersten geht dieser Process bei Erwärmung der Auflösung über der Weingeistlampe vor sich.

Wenn man die Entschwefelung der Flüssigkeit auf diese Weise erreicht hat, so bestimmt man durch Zurückwiegen des kohlensauren Bleioxydes das verbrauchte Quantum, welches = der Differenz ist. Da 134 kohlensaures Bleioxyd 17 Theilen *Hydrothionsäure* entsprechen, so berechnet man durch Proportion diesen Betrag. Es seien z. B. 50 kohlensaures Bleioxyd erforderlich gewesen, so entspricht dieses Quantum $134 : 17 = 50 : x$; $x = 6{,}34$ Hydrothionsäure.

Diesen Betrag zieht man nun von dem unter b erhaltenen Betrage der beiden Gase ab, und es bleibt für die Kohlensäure der Rest. Beide gefundenen Gewichte wird man nun zu den Bestandtheilen in 100 setzen.

Es bleibt nun noch übrig, den Betrag der andern Salze auszumitteln und zu den bereits in 100 gefundenen zuzuzählen; die Differenz oder das Supplement zu 100 ist dann gleich dem Kieselerdegehalt.

Die übrigen Salze sind *Kochsalz* und *Chlornatrium*, wenig *schwefelsaures Kali*, da dieses nicht bestehen kann, und diese werden nur dadurch schädlich, dass man glaubt, statt ihrer Pottasche in der Arbeit zu haben. Da es zu schwer ist, schnell zu untersuchen, ob das salzsaure Salz Kochsalz oder salzsaures Kali sei, so ist anzunehmen, als sei das gefundene Salz die Hälfte von beiden, und man irrt sich nicht viel auf Rechnung der Kieselerde, da ihr stöchiometrisches Gewicht nicht ausserordentlich verschieden ist; auch giebt schon die folgende Untersuchung einen hinreichenden Maassstab, ob man sie viel oder wenig zu beachten habe.

d) 100 Gramme sättigt man mit chemisch reiner *Essigsäure*, filtrirt die helle Lösung und fällt mit *salpetersaurem Silberoxyd*. Die Ausscheidung der Kieselerde berücksichtigt

man dabei nicht, indem man durch gutes Auswaschen, wodurch sich aber fast alles wieder löst, die Chlorsalze doch in der filtrirten Auflösung erhält. Da es der Fall sein könnte, dass Kieselerde mit niederfiele, oder auch schon der Leichtigkeit des Untersuchens wegen, bestimmt man die Menge des zur Fällung nöthigen salpetersauren Silberoxyds, indem man eine Auflösung macht, deren Gehalt man kennt. Dann berechnet man aus dem verbrauchten Quantum derselben den aufgewendeten Gehalt; da 170 Silbersalpeter 74,6 Chlorkalium und 58,7 Kochsalz entsprechen, so kann man als das Mittel annehmen, dass 170 Silbersalpeter 66,6 Chlorsalz entsprechen. Hat man nun auf diese Art die übrigen Bestandtheile der Mutterlauge in 100 annäherungsweise gefunden, so macht die Ergänzung oder Differenz die Summe für Kieselerde aus; denn eben so wenig als andere noch geringere Vorkommnisse kann für den Fabricanten noch die Spur eisenblausauren Kali's, die sich noch in derselben vorfindet, ein Gegenstand der qualitativen Untersuchung sein.

Jede andere genauere Untersuchungsweise ist dem Fabricanten schon deswegen ganz unausführbar, da es erheischt wird, dass sie in einem Tage geschehen sei, um sich darnach richten zu können, wenn schon den andern Tag die Mutterlauge wieder in Fabrication kommt, wie es der Fall sein muss, wenn nicht gar zu viel Betriebscapital zur Vorräthighaltung von Pottasche erfordert werden soll; sie ist aber auch hinreichend genau, da der reine Kaligehalt ganz genau, eben so genau der Schwefelwasserstoffsäurebetrag so wie der der Kohlensäure dadurch gefunden werden kann. Die Ungewissheit, ob das salzsaure Salz Kochsalz oder salzsaures Kali sei, verursacht allein einige Ungewissheit des Verhältnisses zwischen Kieselerde und diesen Salzen unter sich, jedoch kann dieses nicht mehr als $\frac{58,7}{74,6}$ betragen.

II. Merkwürdige Erscheinungen beim sogenannten Schmelzen des blausauren Kali's.

1) Es scheint, dass ein zu grosser Ueberschuss von Kali gegen die Thier-Kohle die Bildung von Cyaneisenkalium verhindert, wenigstens ist es gewiss, dass weniger eisenblausaures Kali gebildet wird, wenn das Verhältniss 75 Pottasche zu

55—60 thierischer Kohle in der Art besteht, dass die Pottasche, welche zum Schmelzen angewendet wurde, über 54—60 alkalimetrische Grade hatte. Ich leitete diese Minderausbeute früher davon ab, dass ich sagte, bei einem Ueberschuss von kohlensaurem Kali und geeigneter Temperatur werde durch den Kohlenstoff des Cyans die Kohlensäure zerlegt, somit das Cyan zerstört; allein dieses scheint nicht der Fall zu sein, da ja nach dem Schmelzen noch doppeltkohlensaures Kali sich zeigte und das Cyan doch nebenbei bestehen konnte. Dessenungeachtet bin ich noch derselben Meinung, da besonders nicht doppeltkohlensaures Kali in der Glühhitze und bei Gegenwart von überschüssiger Kohle, wie sie von der Thierkohle zurückbleibt, bestehen kann. Demnach muss sich unbedingt das kohlensaure Kali erst beim Auflösen mit Kohlensäure mehr und mehr sättigen, was auch nicht in dem Maasse durch Anziehung derselben aus der Luft erfolgen kann. Sie muss also erst durch eine vorgehende Zersetzung in den Laugen selbst entstehen.

Ich war stets der Meinung, durch das Kochen der Rohlaugen der Masse werde nach und nach immer mehr *eisenblausaures Kali zersetzt*, indem sich Ammoniak erzeuge, und diese Annahme wurde dadurch gerechtfertigt, dass es sich ergab, dass in allen den Fällen, wo bei der Manipulation im Grossen starke Ammoniakentbindung eintrat, auch eine mindere Ausbeute mit verbunden war. Ich kann jedoch nach neu angestellten Versuchen erklären, dass durchaus keine Zersetzung des eisenblausauren Kali's beim Kochen der Rohlauge mehr stattfinde; denn Laugen einer abgelaugten Masse gleich getheilt und die eine Partie langsam eingedunstet auf 32° Beaumé, die andern so rasch als möglich zum Trockenwerden, und bei Wiederauflösen, nochmaligem Einkochen auf diesen Zustand und Wiederauflösen auf 32° Beaumé, ferner gleiches Krystallisiren, lieferten eine so geringe Differenz, dass diese nur von der unmerklich ungenauen Concentration der Laugen zur Krystallisation abgeleitet werden konnte.

Eben so wenig rührt die Ammoniak-Entwickelung dabei von blausaurem Kali her, das nicht mit Eisenoxydul vereinigt ist und welches sich bekanntlich beim Kochen in Ammoniak zersetzt; denn man findet bei folgender Untersuchung nur eine Spur davon in der Rohmasse: Man löse die rohe Masse in

wasserlosem Alkohol auf, in welchem sich wohl das Cyankalium, aber nicht Eisencyankalium auflöst; so wird man nach dem Zusatz von Eisenoxydulhydrat, das frisch bereitet ist und welches sich mit dem Cyankalium zu Eisencyankalium verbindet, nichts des letztern entstehen sehen, oder nur eine Spur, da mit Eisenvitriol nur eine Spur von blauem Niederschlag erfolgt. Da ich in der Meinung war, dass diese Ammoniakentwickelung im Grossen davon herrühren solle, dass sich blausaures Kali in der Lauge befinde, so wollte ich durch Zusatz von Eisenoxydulhydrat eine Mehrausbeute des eisenblausauren Kali's erlangen; allein es gelang nicht, weil eben kein blausaures Kali vorhanden war, das in eisenblausaures Kali zu verwandeln gewesen wäre. Dieser Umstand bestimmt nothwendiger Weise zu der Annahme, dass die Ammoniakerzeugung dem vorhandengewesenen *cyansauren Kali* zuzuschreiben sei. Ich hatte zwar nicht fernere Gelegenheit, das cyansaure Kali aus der Masse durch Auflösen in Alkohol herzustellen, allein höchst wahrscheinlich ist doch das cyansaure Kali die Ursache dieser Ammoniakentwickelung, und es ist einem Chemiker, der Gelegenheit hat, sich damit zu beschäftigen, eine leichte Aufgabe, ihre Richtigkeit oder Unrichtigkeit zu beweisen. Vorerst gründet sie sich auf das Nichtvorhandensein von zersetzbarem blausauren Kali, als durch dessen Zersetzung ebenfalls Ammoniak und Kohlensäure entstehen soll (Gmelin *I. S. 566.*), dass cyansaures Kali (Gmelin *I. S. 568.*) sich so leicht in Ammoniak und kohlensaures Kali zersetzt, und dass es wohl in der Masse angenommen werden kann, indem die Rohmasse auf eine Art erzeugt wird, wo sich sehr leicht (Gmelin *I. S. 459 u. 460.*) Cyansäure bilden kann. In sofern Cyansäure (siehe Gmelin *I. S. 460*) sich in Berührung mit Wasser allmählig in doppeltkohlensaures Ammoniak zersetzt, ist auch anzunehmen, dass sich cyansaures Kali auf gleiche Weise in doppeltkohlensaures Kali und Ammoniak zersetze, und somit wäre hierauf die Entstehung des doppeltkohlensauren Kali's und des Ammoniaks sehr leicht zu begründen.

Die Menge des doppeltkohlensauren Kali's, die dabei erzielt wird, ist so bedeutend, dass nach dem ersten Verbrauch der Pottasche sogar die Mutterlaugen neben den andern genannten Salzen nur aus diesem sehr leicht anschiessenden Salze bestehen.

Hieraus liessen sich, in sofern die Thatsache unbezweifelt dargethan ist, dass neben Cyaneisenkalium eine Menge cyansaures Kali erzeugt werde, wichtige Folgerungen machen für die Operation im Ofen, und darauf hin vielleicht das technische Verfahren verbessern oder so abändern, dass dieses cyansaure Kali ebenfalls in Cyaneisenkalium zersetzt und gewonnen wird. Hierzu scheinen die in Gmelin *I. S. 567* angegebenen Zersetzungsarten des cyansauren Kali's zum Theil Anlass geben zu können; auch sieht man ein, dass nur Entziehung von 1 Mg. Sauerstoff nöthig ist, um das Cyan wieder zu bilden, das sich dann mit Eisen und Kalium vereinigen könnte.

Da der Luftzutritt besonders auch zu der Bildung desselben beiträgt, so wird man ihn so viel als möglich abhalten müssen. Auch lässt sich vermuthen, dass bei überschüssiger Pottasche das Cyan oder dessen vorhandene Bestandtheile wirklich theils die Pottasche reducire, unter Aufnahme des Sauerstoffs der Kohlensäure und Verbindung mit dem Kali zu cyansaurem Kali, womit also Verlust an Cyaneisenkalium stattfinden muss.

2) Sobald man reineres Kali zur Bereitung der Schmelzen anwendet, so wird man finden, dass der Gang der ganzen Schmelzoperation schwieriger ist, dass nämlich die Pottasche vor dem Eintrag längere Zeit zum Schmelzen erfordert und beim Eintrag schwerer wieder jedesmal flüssig zu bringen ist. Dieses kann bei reinerer Pottasche, wo dieses statthat, Ursache der Minderausbeute werden, da vielleicht in der erhöhten Wärme um so mehr die erwähnten Zersetzungsarten wie durch die längere Dauer der Operation befördert werden mögen. Dagegen wendet man theilweise die Mutterlaugen an, oder eine Pottasche, die bei guter Trockenheit weniger alkalimetrische Grade hat; so findet man einen viel leichtern Gang der Schmelzen in kürzerer Zeit und wohl bei niedrigerer Temperatur, da sie nicht so lange im Ofen bleiben. Damit ist zugleich, wenn nur nicht allzuviel *Kieselerde* und *Schwefelkalium* oder *schwefelsaures Kali* als Bestandtheil vorhanden war, eine Mehrausbeute erzielt.

Der Grund mag der sein, dass bei einem solchen Kaligemenge für so viel Cyankalium, als sich bilden kann, hinreichend genug kohlensaures Kali und nicht zu viel vorhanden ist, und

dass die Schmelzung bei einem Hitzegrad vor sich gehen kann, wo mehr Cyaneisenkalium als cyansaures Kali erzeugt wird.

Es wäre eine Aufgabe zu lösen, welches Salzgemenge von kohlensaurem Kali und kohlensaurem Natron oder salzsaurem Kali am leichtesten in Fluss käme, und man würde ein solches Gemenge, dem man allemal das durch Entziehung des Cyaneisenkaliums ausgeschiedene Kali wieder bei der neuen Anwendung in reiner Form ersetzte, vielleicht am vortheilhaftesten finden.

Die Dauer der Schmelzen und der Hitzegrad, bei dem geschmolzen wird, haben auch noch einen anderen Einfluss beim Schmelzen, der zu bedeutenden Verlusten führen kann. Dieser besteht in der Verflüchtigung einer grösseren Menge von Kali. Diese Verflüchtigung geht ausserordentlich rasch vor sich, so dass in einer halben Stunde längerer Dauer die ausgezogene Schmelzmasse 5—6 Pfd. weniger wiegt.

Wählt man ein solches Schmelzverhältniss, dass die Dauer durch Eintrag eines grösseren Verhältnisses Kohle stark verlängert wird, wie es deswegen geschieht, weil am Ende die Masse nur langsam wieder erweicht, so wiegen die Schmelzen oft doch nicht mehr, d. h. die Zunahme an Gewicht durch die grössere Menge Kohle verschwindet durch die Verflüchtigung von Kali oder Kalium. Dieser Verlust ist sehr zu berücksichtigen, da bei einem jährlichen Betrieb auf diese Art eine Menge Verlust an Kali stattfindet; deswegen könnte auch ein leichtflüssiges, jedoch für die Bildung des Cyaneisenkaliums unschädliches Salzgemenge in diesem Betrachte nützlich werden.

III. Ueber die Reinigung der Pottasche zur Fabrication des blausauren Kali's.

Wenn erwiesen ist, dass bei Vorhandensein von schwefelsaurem Kali sich Schwefelcyankalium erzeugt, so kann die Pottasche am besten dadurch gereinigt werden, dass man sie kalt mit wenig Wasser auflöst, durch blosses Einweichen; dabei löst sich, wenn eine Lauge von 45° Beaumé erzeugt wird, die man durch Absetzen vom ungelösten trennt, nur äusserst wenig schwefelsaures Kali mit auf; dieses bleibt ungelöst im Bodensatze zurück. Laugt man den Bodensatz ferner aus, und sammelt man die Auflösungen, auch die schwächsten nachge-

benden, ganz *rein*, dampft dann auf etwa 35° Beaumé ein, so scheidet sich bis dorthin das meiste schwefel- und salzsaure Kali aus, und man trennt die reinere Lauge von dem, was sich nach dem Erkalten noch abgesetzt hat, und dampft dann die erste abgezogene Lauge nun mit letzterer ein, wodurch ziemlich reines kohlensaures Kali gewonnen wird. Wendet man *calcinirte* Pottasche an, so kann man durch Wiederauflösen des getrennten Salzes zu einer Lauge von 16 — 17° Beaumé, durch Absetzen in der Wärme, Zurückbringen der hellen Lauge in den Kessel, wo sie wieder zum Kochen erwärmt wird, und Erkaltenlassen in dem erwärmten Kessel, wobei noch langsame Abdampfung erfolgt, das *schwefelsaure Kali* in grossen Krystallen als sogenanntes *Perlsalz*, wie es im Handel vorkommt, erhalten.

IV. Einige Bemerkungen über die Abgänge der blausauren Kalifabrication.

Die nach der Auslaugung der Schmelzen des blausauren Kali's bleibenden Rückstände von thierischer Kohle geben, neuerdings mit Pottasche behandelt, noch ein Geringes von blausaurem Kali. Wenn man sie längere Zeit liegen lässt, so erzeugt sich in den davon aufgeschichteten und der Verwitterung an der atmosphärischen Luft ausgesetzten Resten von zurückgebliebener Eisenfeile und Eisenstücken, die z. B. im Leder waren, als Schuhnägeln, eine Menge Eisenoxyd, das sich durch gelbe Flocken bezeichnet. Auch wittert aus den Haufen derartiger Stoffe nach und nach ein weissgelbes Salz aus, so wie auch hie und da Streifen und Flocken mit blauer Farbe von Cyaneisencyanür entstehen. Unternimmt man nach längerer Verwitterung eine Auslaugung, indem man die Stoffe mit 5 und 10 Procent ungelöschtem Kalk mengt und sie wie Aescher behandelt, so erhält man, durch mehrfaches Uebertragen der erst schwachen Laugen auf frische Aescher, Laugen von 10 — 17° Beaumé.

Diese Laugen, deren Erzeugung sehr einfach ist, lassen sich vortheilhaft benutzen. Kocht man sie nämlich ein, so fällt, wenn man die verdampfte Lauge immer wieder durch frische Lauge ersetzt, immerfort schwefelsaures Kali nieder, das man ausschöpfen kann. Nur nach und nach, höchst langsam, steigen in der durch frische Lauge immerfort gespeisten Lauge die

Aräometergrade, indem nämlich, da alles schwefelsaure Kali bei stärkerer Concentration niederfällt, die gelösten Bestandtheile, die eine grössere Concentration erlangen, sich fast nur auf Schwefelkalium und eisenblausaures Kali reduciren. Durch Zusatz von kohlensaurem Kali wird der eisenblausaure Kalk in eisenblausaures Kali zerlegt, und es schiesst daraus nebst dem schon in der Lauge vorhanden gewesenen, nach Filtration der auf 32° Beaumé eingedampften Laugen an, und beträgt noch Procente von der angewendeten thierischen Kohle.

Da die Manipulation des Auslaugens und Eindampfens reichlich durch das gewonnene schwefelsaure Kali belohnt wird, so ist diese eisenblausaure Kaliausbeute aus solchen Stoffen noch als baarer Gewinn anzusehen.

Da dem schwefelsauren Kali, das bei der Abdampfung ausgeschöpft wird, immer eine Spur eisenblausauren Kali's mechanisch anhängen bleibt, so ist seines Gebrauches z. B. in Alaunwerken wegen, wo er denselben blau färben würde, eine Entfernung dieses Anhängsels nothwendig. Zu diesem Ende kocht man es portionenweise in einer und derselben Auflösung von schwefelsaurem Kali von 17° Beaumé (auf höhere Aräometergrade sättigt sich die Lauge nicht) aus und wäscht es noch in kaltem Wasser, das man ebenfalls wiederholt anwendet, wodurch es nur noch spurweise blau reagirend gewonnen wird. Die hiervon erhaltenen Laugen und Waschwasser haben dann das leichter als schwefelsaures Kali lösliche eisenblausaure Kali aufgenommen und werden dann mit frischer Lauge zur Fällung ihres schwefelsauren und Gewinnung ihres eisenblausauren Kaligehaltes wieder eingedampft.

Der rückständige Rest der Thierkohle kann nun noch mehrfache Benutzungen erleiden. Man schlämmt ihn durch gröbere Siebe, wo die Eisenreste, die in den Horn- und Lederwaaren enthalten waren, zum Theil gewonnen werden, und er kann an Stahlschmelzereien verwerthet werden, da es durch diese Passage in Stahl verwandelt worden ist. Die mehr eisenfreie thierische Kohle, die noch weiter geschlämmt und ausgewaschen wird, dient nach wiederholtem Glühen als ein gutes Klärpulver, besonders für essigsaure Salze, wie bei der Bleizuckerfabrication. Andrerseits kann die mehr eisenoxydhaltige Kohle zur Entschwefelung des Schwefelkaliums dienen,

und sie leistet bei nachfolgender Verwendung der blausauren Kalimutterlaugen sehr gute Dienste.

V. Ueber die vortheilhaftere Verwendung der blausauren Kalimutterlaugen.

Wenn einmal die Mutterlaugen des blausauren Kali's zu überfüllt von Schwefelkalium- und Kieselerdegehalt sind, so ist es das Beste, sie nicht wieder anzuwenden zu diesem Behufe. Der Schwefelgehalt lässt sich zwar wie der Kieselerdegehalt ausscheiden, allein letzterer mit solchen Umständlichkeiten und solchem Zeitaufwande, dass es nicht Sache für den Fabricanten ist. Er müsste die entschwefelte Lauge der Luft aussetzen, damit sie Kohlensäure anzöge und in diesem Maasse Kieselerde fallen liesse, deren Filtration und Auswaschen noch weit schwieriger ist, da mit dem Auswaschen zugleich Wiederauflösung der Kieselerde verbunden ist. Demnach kann der Fabricant nicht darauf reflectiren, es zum Behufe der eisenblausauren Kalifabrication wieder zu reinigen, da ihm dieser Kaligehalt viel theurer zu stehen käme, als er ihn sich durch Ankauf verschaffen kann.

Ist der Fabricant des blausauren Kali's zugleich Farbenfabricant, so kann er diese Mutterlauge auf andere Weise viel vortheilhafter benutzen, besonders aber zu einem *weissen Farbenkörper*, der sehr gut unter die blauen Farben statt andrer weisser Beimengungen, als Alaunerde, taugt, da er sehr mild und leicht zerreiblich bleibt. Dann muss sie aber vorher entschwefelt werden. Diess geschieht folgendermaassen. Die Mutterlauge wird mit Wasser auf etliche zwanzig Grad Beaumé verdünnt. Hierauf setzt man nach und nach von den eisenoxydhydrathaltigen ungeglühten geschlämmten Rückständen bei erfolgtem Aufwärmen der Lauge zum Kochen hinzu, bis eine abfiltrirte Probe der Flüssigkeit mit Bleizuckerlösung keinen braunen Niederschlag mehr, sondern einen weissen erzeugt, somit aller Schwefelgehalt gefällt ist.

Jetzt braucht man nur die Lauge von der in starker Quantität nöthig gewesenen Kohle durch Filtration und Auswaschen zu trennen, und man hat dann kieselsaures und kohlensaures Kali.

Um den damit zu erzielenden Farbenkörper zu bekommen,

schlägt man mit dieser Auflösung eine Alaunlösung nieder, und man erhält eine sehr durch die Kieselerde im Gewichte vermehrte (kieselsaure) Alaunerde, die zu einem äusserst zarten sehr weissen und milden Pulver für sich, und in Verbindung mit Farben eben so zart auftrocknet. Ein eben solcher, noch lockererer Niederschlag wird gewonnen, wenn man statt Alaun *schwefelsaure Bittererde* nimmt. Das Gewicht des erhaltenen Niederschlags ist um so grösser, je grösser der Kieselerdegehalt der Lauge war.

Würde man die Lauge unentschwefelt anwenden wollen, so würde der Niederschlag durch Schwefeleisen schmuzig, wenn der Alaun oder die Bittererde nur im geringsten eisenhaltig gewesen wäre.

Ist eine Seifensiederei etwa mit einer solchen Fabrik vereinigt, so kann man diese Lauge auch ätzend machen und sie zum Seifensieden mit benutzen, auf welche Art man dann kieselerdehaltige Seife bekommt; denn die Kieselerde scheidet sich während dem Verseifen aus. Auch kann man zu diesem Behufe die entschwefelte Lauge vorher der Luft aussetzen, dass Kieselerde niederfalle. Man kann sie dann (die Kieselerde nämlich) unausgewaschen der Seife zusetzen, wenn sie ausgeschöpft wird, und man erhält eine kieselerde- und kohlensaures Kali haltige Seife, die sehr gut reinigt.

II.

Chemische Untersuchung der Steinkohlen von Gittersee am Plauenschen Grunde, nebst einer Charakteristik der anthracitischen Schieferkohle, bisher harter Schiefer genannt.

Von
W. A. LAMPADIUS.

Der seit einigen Jahren bei Gittersee im aufsteigenden Kohlengebirge des rechten Ufers der Weiseritz in lebhaften Betrieb gesetzte Steinkohlenbergbau gab Veranlassung zu nachfolgenden Untersuchungen der daselbst brechenden Steinkohlen, sowohl in rein wissenschaftlicher als auch in technischer Hinsicht.

Da die Gitterseer Steinkohlen bisher keiner solchen Prüfung unterworfen worden waren, so schien es mir nicht unwichtig, diesem Mangel durch eine sorgfältige Bearbeitung derselben abzuhelfen, und dadurch die nähere Kenntniss sächsischer Steinkohlen zu vermehren.

Wenn es mir nun überdiess bei dieser Untersuchung gelang, die Varietät der Schieferkohlen, welche man harten Schiefer nennt, genauer zu bestimmen und unter dem Namen anthracitische Schieferkohle aufzustellen, so darf ich hoffen, es werde die nachstehende Arbeit den Lesern dieses Journals nicht unwillkommen sein.

Ich verschaffte mir zu den vorhabenden Prüfungen im Kleinern Steinkohlen in 7 Varietäten der 7 Schichten des in Betrieb genommenen Hauptflötzes, und zu den technischen Untersuchungen im Grössern eine Fuhre von 28 Scheffeln sogenannten weichen Schiefers, welcher indessen, wie die Untersuchung lehrte, auch anthracitische Schieferkohle und selbst hie und da fein eingemengten Anthracit enthielt.

Die 7 Varietäten der Schwarzkohle waren nach den Schichten von A bis F, wie es die S. 16 folgende Zeichnung nachweist.

Zur Beurtheilung des Vorkommens der untersuchten Steinkohlen kann ich nachstehende bergmännisch-geognostische Notizen vorausschicken:

Das Fallen der Steinkohlenflötze bei Gittersee ist von Norden gegen Süden, das Streichen natürlich von Westen in Osten; doch ist die Linie in der bis jetzt erforschten Gegend so gekrümmt, dass die Curve von West durch Nord nach Ost sich rundet. Es sind drei Flötze bekannt. Die 7 Muster von Steinkohlen, welche ich zur Untersuchung erhielt, gehören dem ersten Flötze an, und es sind die bezeichneten Kohlenschichten A bis F nur durch schwache Lettenlagen von einander gesondert. Die Mächtigkeit variirt von 9 bis 17 Ellen, und es ist das Verhältniss der verschiedenen Kohlenschichten ungefähr so, wie es die folgende Abbildung angiebt.



Die mir zugekommene oben erwähnte Fuhre welchen Schiefers bestand aus einem Gemenge der drei obern Schichten. Die untern Schichten geben gewöhnlich mehr harten Schiefer von der Beschaffenheit des Musters von d. Schicht D. In dem Probestück von der Schicht F fand ich sichtbar eingemengten Anthracit. Der Abfall bei der Gewinnung der Kohlen aller Flötze heisst Kalkkohle.

Das Flötz liegt bei dem jetzigen Hauptförderungsschachte etwa 93 Lachter unter Tage. Das zweite Flötz, $2^1/_2$ Lachter tiefer liegend, ist an diesem Puncte nur etwa 1 Elle mächtig, und dessen Kohlen sind von zu geringer Qualität, weshalb dieses Flötz nicht als bauwürdig erachtet wird. In einer weitern Entfernung bei Coschitz ist es auch durchfahren und ebenfalls unbrauchbar befunden. Dagegen zeigte sich ein drittes Flötz bei Coschitz, etwa 6 Lachter unter dem zweiten liegend, gut und erweckt die besten Hoffnungen.

Der nördliche Ausstrich der Steinkohlen liegt auf dem Sienit, von welchem sich auch in dem Kohlengebirge scharfkantige Stücke vorfinden. Die auch in demselben vorkommenden abgerundeten Geschiebe sind grösstentheils Porphyr. Zwischen dem ersten und zweiten Flötze fanden sich kürzlich sehr grosse Geschiebe von Hornporphyr und in der Bergart Schwefelkies-, Kalkspath- und Bleiglanzadern, wie letztere auch zuweilen in der Steinkohle vorkommen.

Da, wo jetzt gebauet wird, liegt über der Steinkohle nur Schieferthon in mannigfachen Varietäten von rother, blauer und grünlicher Farbe, mehr oder weniger Sand, überall aber

Kalkspath *) enthaltend, welcher in den Kämmen schön krystallisirt auftritt. So findet er sich auch in den Rücken, welche die Kohle häufig durchsetzen, mit Schwefelkies. Man ersieht aus Allem, dass das Gebirge von Gittersee nicht merklich von dem Steinkohlengebirge der ganzen Umgegend abweicht, obgleich der Angriffspunct schon sehr entfernt von den andern Steinkohlenwerken des Plauenschen Grundes liegt. Südlich, also in der ungefähr 17 Grad einschliessenden Falllinie, tritt das Rothliegende über den Schieferthon und bildet das bis auf 45 Lachter ansteigende Terrain, in welchem der erste Versuchsbau im Jahre 1828 unternommen wurde. Dort kennt man das Conglomerat, den Thonstein und den Schieferthon bis auf 200 Lachter Teufe.

Nach vorstehenden Bemerkungen gehe ich nun zur Mittheilung der Untersuchung der Gitterseer Steinkohlen selbst über.

1. *Bezeichnung und Bestimmung der Steinkohlen der 7 bezeichneten Schichten.* **)

A) Steinkohlen von der obern Schicht (Decke).

Dicke und undeutlich schiefrige Grobkohle mit eingemengter Pechkohle, ziemlich weich und leicht zerreibbar. Spec. Gew. = 1,48.

B) Von der zweiten Schicht (Brandschicht).

Schieferkohle mit bedeutenden Streifen von Pechkohle. Spec. Gew. = 1,24.

C) Von der dritten Schicht (Ziegelschicht).

Schieferkohle mit eingemengter Faserkohle. Spec. Gew. = 1,20.

D) Von der vierten Schicht (Grauschicht).

Harte, schwerer als A zerreibliche Schieferkohle, von glänzendem, fast pechkohlenähnlichem Ansehen, deren schwarze Farbe zwischen der der Pechkohle und des Anthracits das Mittel

---

*) Dass die Steinkohlenmassen dieses Flötzes reich an eingemengtem kohlensaurem Kalk sind, wird man weiter unten nachgewiesen finden.

**) Bei dieser Bestimmung war mir mein verehrter Hr. College, Prof. Naumann d. Aeltere, mit behülflich.

hält. Der Bruch dieser Kohle zeigte sich mehr uneben und nur hie und da kleinmuschlig. Spec. Gew. = 1,37.

E) Von der fünften Schicht (schwarze Schicht).

Gemeine Schieferkohle mit einzelnen Faserkohlenadern. Spec. Gew. = 1,25.

F) Von der sechsten Schicht (kleine Schicht).

Harte Schieferkohle mit Pechkohle (Anthracit?) ähnlichen Lagen. Spec. Gew. = 1,42.

G) Von der siebenten Schicht (fremde Schicht).

Schieferkohle mit vorwaltenden Pechkohle ähnlichen, wahrscheinlich anthracitartigen Lagen und etwas Faserkohle. Spec. Gew. = 1,350.

2. *Untersuchung der Gewichte eines gegebenen Maasses der Steinkohlen-Varietäten.*

Von jeder Sorte der Steinkohlen wurde eine Quantität von 2 Pfd. *) gröblich zerstossen und durch Sieben in Jinsengrosse Graupen und in Pulver zerlegt. Sowohl die Graupen als auch die Pulver wurden nach 6 Par. Cub. Zoll Maass vermessen und verwogen. Jede Messung und Wägung wurde, um die etwaigen Differenzen auszugleichen, 3mal unternommen. Die Abweichung in den Gewichten des gewonnenen Maasses war unbedeutend. In der nachstehenden Tabelle sind die Resultate nach dem arithmetischen Mittel aufgestellt:

*) Leipz. Gewicht.

6 P. C. Z. von	A.	B.	C.	D.	E.	F.	G.
a. Gewicht nach Granen	Gran	Gran	Gran	Gran	Gran	Gran	Gran
b. Graupen	1810	1625	1705	1695	1630	1755	1610
= 1 Cub. Zoll	301,66	270,83	284,16	282,50	271,66	292,50	268,33
c. Pulver	1633	1580	1560	1500	1269	1480	1350
= 1 Cub. Zoll	272,16	262,22	260,0	250,0	216,00	246,66	225,6
Gewicht eines Dresdner Scheffels der Graupen berechnet =	1,870 Centner à 110 Pfd.	1,679	1,761	1,751	1,684	1,813	1,663
Mittleres Gewicht aller Graupen-Sorten	Der Pariser Cub. Zoll wiegt 281,52 Gran. Der Dresdner Scheffel à 5238 C. Z. 1,745 Centner.						

Für die Berechnung der ökonomischen Verhältnisse liess ich einige Scheffel der gemengten Steinkohlensorten, wie sie von dem Kohlenwerke zu Gittersee abgefahren worden, verwiegen, und es wurde das Gewicht des Dresdner Scheffels = 191 Pfund 24 Loth = 1 Ctr. 81 Pfd. 24 Lth. = 1,743 Centner gefunden.

3. *Qualitative Untersuchung der Steinkohlen auf ihre in Wasser löslichen Bestandtheile.*

Ich liess 200 Gran jeder Sorte des Steinkohlenpulvers mit 2000 Gran destillirten Wassers eine halbe Stunde lang sieden und die Decocte heiss filtriren. Letztere wurden sodann mit verschiedenen Reagentien geprüft und dabei die in nachstehender Tabelle aufgestellten Reactionen erhalten:

Reagentien und Grad ihrer Reaction.	A.	B.	C.	D.	E.	F.	G.
Salpetersaurer Baryt	starke Trübung	desgl.	desgl.	schwache Trübung	mittle Trübung	desgl.	desgl.
Kleesaures Ammoniak	starke Trübung	desgl.	desgl.	schwache Trübung	mittle Trübung	desgl.	desgl.
Aetzammoniak	Spur einer weissen Trübung	desgl.	desgl.	0	0	0	0
Kaliumeisencyanür	0	0	0	0	0	0	0
Salpetersaures Silberoxyd	Spur von Trübung	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.
Curcuma und Lakmus							

Es ergiebt sich aus den vorstehenden Prüfungen, dass alle Steinkohlensorten schwefelsauren Kalk eingemengt enthalten, und zwar zeigte sich der stärkste Gehalt desselben in den Kohlen A, B, C, ein mittlerer in E, F, G und ein geringerer in D. Da das Ammoniak nur Spuren eines weissen Niederschlags gab, so kann ein Gehalt der Steinkohlen an Thon- und Kalksalzen nur unbedeutend sein. Die Spur von Chlorverbindungen (wahrscheinlich Chlorcalcium) in den untersuchten Steinkohlen zeigte sich nicht grösser als in den wässrigen Decocten aller Fossilien der Flötzformation. Eisensalze, wie Eisenvitriol, fanden sich in keiner der Steinkohlensorten.

4. Untersuchung der Steinkohlensorten auf die Menge und Art der Coaks, welche sie geben können.

Es wurden von jeder Sorte derselben 6 Par. Cub. Zoll des oben unter 1 angegebenen und gewogenen gröblichen Pulvers in hessischen bedeckten Tiegeln der bekannten Verkohlungsart bei Rothglühhitze übergeben. Nach Beendigung der Coaksbereitung fanden sich in sämmtlichen Tiegeln die zu einem Stück zusammengesinterten Coaks, welche zuerst gewogen, sodann zerschlagen, nach ihrem äussern Ansehen beurtheilt und darauf zu Linsengrösse zerstossen und vermessen wurden. Die Resultate dieser Versuche zeigt nachstehende Tabelle.

Steinkohlen-Sorten.	A.	B.	C.	D.	E.	F.	G.
Maass der eingesetzten Steinkohlen	6 Par. Cub. Zoll.	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.
Gewicht derselben	1810 Gran	1625 Gr.	1705 Gr.	1695 Gr.	1630 Gr.	1755 Gr.	1610 Gr.
Gewicht der erhaltenen Coaks	1237 Gran	1103 Gr.	1130 Gr.	1277 Gr.	1123 Gr.	1250 Gr.	1080 Gr.
Procentales Gewichtsausbringen	68,3	67,8	66,2	75,3	68,8	71,2	67,2 Mittel 69,2
Maass der erhaltenen Coaks	6,2 Par. Cub. Zoll	5,6	5,5	6,1	6,0	5,8	5,4 Mittel 5,8
Aeusseres Verhalten der Coaks	gesintert, grau, halbmetallisch glänzend, sehr wenig porös	der vorigen gleich, nur etwas matter und poröser	völlig gesintert, etwas porös, erdig, halbmetallisch glänzend	gesintert, aber matt, und die einzelnen Coakstheile zeigend	gleich A, jedoch nicht so gleichförmig gesintert	gesintert, mit eingemengten *glasglänzenden Stückchen*	völlig gesintert, metallisch. erdiger Glanz, ziemlich porös.

Diesem nach enthalten die Coaks der Steinkohlen A in 100 Gewichtstheilen 69,1; B 66,5; C 60,2; D 72,0; E 70,6; F. F 65,6 und G 63,9 Kohlenstoff und im Durchschnitt 66,92 Kohlenstoff und 33,08 erdige Theile. Es würden sich daher die Steinkohlen D und E am besten zur Coaksbereitung eignen. Die rohen Steinkohlen enthalten vermöge vorstehender Verkohlungsversuche im Durchschnitt 17,19 flüchtige und brennbare Theile, nebst 22,81 Asche. Ein Glättreductionsversuch mit dem Gemenge sämmtlicher rohen Steinkohlen nach Berthier gab 67,1 Kohlenstoff und ein zweiter mit den gemengten Coaks 66,5 desselben an, woraus sich ergiebt, dass von dem Kohlenwasserstoff roher Brennmaterialien wenig zur Desoxydation des Bleioxyds gelangt, sondern sich unzersetzt verflüchtigt.

6. *Qualitative Untersuchung der Steinkohlenaschen.*

a) Prüfung derselben durch Einkochen mit Wasser.

Um die durch Löslichkeit in Wasser sich ergebenden Salze der zu untersuchenden Aschen zu erforschen, wurden 100 Gran jeder Sorte fein gerieben und mit 3000 Gran Wasser einige Stunden lang in der Siedhitze erhalten. Nach der Filtration der Decocte prüfte ich die Filtrate mit verschiedenen Reagentien und fand ihr Verhalten, wie es nachstehende Tabelle des Nähern nachweist.

Reagentien.	A.	B.	C.	D.	E.	F.	G.
Curcuma	bräunt sich etwas	etwas stärker	wie B.	wie A.	gleich A.	kaum merklich	wie F.
Lakmus	0	0	0	0	0	0	0
Kohlensäure	etwas Trübung	starke Trübung	gleich B.	gleich A.	gleich A.	Spur	Spur
Chlorbaryum	starke Trübung	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.	mittelmässige	gleich F.
Kleesaures Ammoniak	starke Trübung	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.	mittelmässige	gleich F.
Kaliumeisencyanür	keine Farbenveränderung	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.
Aetzammoniak	schwache Spur	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.
Salpetersaures Silberoxyd	Spur von Trübung	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.

Diesem nach enthalten die Coaks der Steinkohlen … des Cent. Gewichtstheilen 69,1; B 66,5; C 60,2; D …2,0; E 7…, F 65,6 und G 63,9 Kohlenstoff und im Durchschnitt 6… Kohlenstoff und 33,08 erdige Theile. Es würden sich … die Steinkohlen D und E am besten zur Coaksbereitung eig… Die rohen Steinkohlen enthalten ver… vorstehender Verk… lungsversuche im Durch… …htige und brenn… Theile, nebst 22 … versuch mit … Gemenge säm… …erthier … 67,1 Koh… …ngten Co… 66,5 d… dem Kohl… was… …xydation … B… …tet.

Silbers… …ie von … on Chlor…

…ckstände.

…knet und … …chen mit st… … Menge übergossen … mit dieser Säure beobach… … zum gelin… … in demselben erhalt… … Verdünnung mit Wasser … … und der unaufgelös… … mit verschiedenen R… … Die bei dieser Prüfung wahrgenommenen … … Tabelle:

Erscheinungen.	A.	B.	C.	D.	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Grad des Aufbrausens	stark	sehr stark	wie B.	wie A.	desgl.	gar nicht	Spur.
Menge und Farbe der Rückstände	viel, braunroth	viel, hellgelb	wie B.	viel, graugelb	viel, grauweiss	viel, ocherfarbig	wie F.
Farbe des Filtrats	dunkel-braun	hellgelb	goldgelb	wie C.	desgl.	schwach gelblich	Spur
Verhalten des Filtrats mit Aetzammoniak	starker gelblicher Niederschlag	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.	gleich F. [illegible]
mit Chlorbaryum	ziemlich starke Trübung	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.	mittle Trübung	desgl.
mit kleesaurem Ammoniak	starke Trübung	sehr starke	wie B.	starke Trübung	desgl.	geringe	wie F.
Kaliumeisencyanür	starke, grünlich-blau	Trübung desgl.	desgl.	desgl.	desgl.	dunkelblauer Niederschlag	desgl.

Der durch Aetzammoniak erhaltene Niederschlag wurde mit Aetzkalilauge aufgekocht, und es gab die davon abfiltrirte Flüssigkeit mit Salmiaklösung *weisse Niederschläge* von *Thonerde*. Spuren von *Talkerde* fanden sich durch *phosphorsaures Natron* in dem Filtrat von der Fällung durch Aetzammoniak. Ausserdem wurde durch besondere Versuche *phorphorsaurer Kalk* in den Aschen aufgesucht. Ich liess die fein zerriebenen Aschen so lange mit Wasser auskochen, bis sie keine Spur von Gips mehr zeigten. Aus den davon verbleibenden Rückständen wurde der kohlensaure Kalk durch Essigsäure mittelst Digestion entfernt. Die auf diese Weise des schwefel- und kohlensauren Kalks beraubten Aschen gaben nun mit starker Salpetersäure digerirt Solutionen, in welchen sich aufgelöste *phosphorsaure Kalkerde* durch salpetersaures Blei und kleesaures Ammoniak leicht nachweisen liess.

Resultate aller vorstehenden qualitativen Prüfungen.

a) Die Aschen der Gitterseer Steinkohlen enthalten sämmtlich *schwefelsauren Kalk*, am meisten die der 5 oberen Flötze. Es ist derselbe schon zum Theil in den rohen Steinkohlen enthalten, mag aber auch zum Theil bei Einäscherung derselben durch Oxydation des eingemengten Schwefeleisens gebildet werden.

b) *Kohlensaurer Kalk.* Der stärkste Gehalt desselben findet sich in der Asche der Flötze B und C, ein noch immer reichlicher in den Aschen von A, D und E und ein geringerer in G. Die Asche von F hält nur eine Spur desselben.

c) Alle Aschen enthalten deutlich erkennbaren *phosphorsauren Kalk;* am wenigsten F und G.

d) *Thon- und Kieselerde* finden sich in allen Aschensorten als Thonsilicate, deren Thongehalt zum Theil durch Salzsäure auszuziehen steht, zum Theil in dieser Säure unauflöslich mit Kieselerde gebunden zurückbleibt. Den reichsten Gehalt an Thonsilicaten mit vorwaltender Thonerde enthielten die Aschen F und G. Mittle Gehalte finden sich in den Aschen A bis mit E.

e) Von *Talkerde* enthalten alle Aschen nur Spuren.

f) Ein bedeutender Gehalt von *Eisenoxydaten* ist in allen Aschen zu finden, der stärkste in A und der geringste in D und E.

g) Von *Chlor* findet sich nur eine Spur, sowohl in den rohen Steinkohlen als auch in deren Aschen als Chlorcalcium, wie in anderen Fossilien der Flötzformation.

Von Kali oder Natron hat sich in allen Sorten der Aschen keine Spur gefunden. Am merkwürdigsten ist es auch in geognostischer Hinsicht, dass die Steinkohlen der untern Flötze F und G eine so geringe Menge von Kalkverbindungen, dagegen vorwaltend mehr Thonerde enthalten. Dass der kohlensaure Kalk in den Steinkohlenvarietäten A bis mit E schon gebildet enthalten ist und nicht etwa durch den Verbrennungsprocess aus der Verbindung der Kalkerde mit einer organischen Säure (z. B. aus humussaurem Kalk) entsteht, fand ich durch Behandlung der gepulverten Steinkohlen mit Salzsäure im Gasentbindungsapparat. Es entband sich bei dieser Behandlung schon in der Kälte eine bedeutende Menge Gas, und bei bis zum Sieden erhöhter Wärme wurde noch ein Antheil Gas mehr ausgetrieben.

Das entwickelte Gas verhielt sich bei der Prüfung als *kohlensaures*. Es wurde bis auf einen kleinen Rest von Atmosphärgas durch Barytwasser unter starker Trübung absorbirt. Von Schwefelhydrogen, welches bei der Erhitzung der Steinkohlenpulver mit Salzsäure, wenn sie Schwefeleisen eingemengt enthalten hätten, sich hätte bilden müssen, fand sich bei der Prüfung des Gases mit salpetersaurem Silber und essigsaurem Blei keine Spur. Die von dem Steinkohlenpulver abfiltrirte salzsaure Auflösung gab nach ihrer Abstumpfung mit Aetzammoniak einen so starken Niederschlag mit kleesaurem Ammoniak, dass der dadurch angezeigte *reichliche Kalkgehalt* nicht etwa dem durch salzsaures Wasser aus den Steinkohlen ausgezogenen Gipse zuzuschreiben war. Es enthalten demnach die Gitterseer Steinkohlen der Flötze A bis mit E eine bedeutende Quantität fein eingemengten *kohlensauren Kalk*, von welchem ein geringer Antheil bei ihrer Verbrennung und Durchglühung der Aschen in Aetzkalk verwandelt wird.

7) *Untersuchung der Steinkohlen durch Verkohlung in der Retorte in Verbindung mit Destillation und Gassammlung.*

Da es mir an der nöthigen Zeit, um alle 7 Varietäten der Gitterseer Steinkohlen auf ihre Destillate und Gase durch

Retortenverkohlung zu prüfen, mangelte, so wurden nur 1) gleiche Gemenge aller Steinkohlen und überdiess 2) die harten Schieferkohlen D dieser Prüfung unterworfen. Zu der besonderen Untersuchung letztgenannter Kohle veranlasste mich die Erscheinung, dass diese durchaus stark glänzende und deshalb pechkohlenähnliche, aber härtere Steinkohle die meisten Coaks (s. Tabelle S. 23.) von der geringsten Sinterung gegeben hatte. Es konnte mithin keine wahre Pechkohle sein, welche bei der Verkohlung stark sintert und aufschwillt, mithin mehr Maass, aber wenig Gewicht an Coaks als Schieferkohle giebt. Da ferner auch der Erdengehalt dieser Steinkohle nicht grösser als der der übrigen Steinkohlen war, so konnte man einen grösseren Kohlenstoffgehalt dieser Steinkohle vermuthen, und diese Vermuthung wurde, wie man weiter unten sehen wird, durch das Experiment bestätigt.

Versuch 1. Es wurden 1000 Gran des gleichen Gemenges aller Steinkohlenvarietäten in lufttrocknem Zustande in einer kleinen Porcellanretorte zur destillirenden Verkohlung in einen kleinen Windofen eingelegt und die Retorte mit einer gläsernen mit Eis umgebenen, tubulirten Vorlage in Verbindung gebracht. Durch ein in den Tubus der Retorte gekittetes Entbindungsrohr wurde das Gas abgeleitet und aufgefangen. Die Temperatur des mit ein wenig Schwefelsäure versetzten Sperrwassers wurde auf 10° R. gehalten und der Barometerstand zeigte 26,′ 10,″ 2. Die verkohlende Destillation betrieb ich bei mässiger Rothglühhitze, welche nur gegen Ende des Processes etwas verstärkt wurde.

Es gaben nun 1000 Gran des Steinkohlengemenges:

Coaks	705 Grn.
Ammoniakalisches, öliges Wasser	128 Grn.
Theer	31 Grn.
Gase, 620 P. C. Zoll, für deren Gewicht zu berechnen bleibt	136 Grn.
	1000 Grn.

Es traf mithin das Gewicht der Coaks mit dem in der Tabelle S. 23. aufgestellten mittleren Gewicht = 69,2 p. C. nahe zusammen, und die geringe Differenz ist wohl mehr der abweichenden Mengung der Steinkohlentheile als Fehlern bei der Untersuchung zuzuschreiben. Nachdem den Gasen durch

Schütteln mit Kalkmilch ihr Gehalt an kohlensaurem und hydrothionsaurem Gase entnommen war, verbrannten dieselben mit stark leuchtender Flamme und es stand zu hoffen, dass die Gitterseer Steinkohlen zur Gasbeleuchtung sich brauchbar erweisen dürften *). Von Theer hat man vermöge dieses Versuches 3 Pfd. 14 Lth. aus dem Centner Steinkohlen zu rechnen.

Das bei der Destillation der Steinkohlen ausgebrachte Wasser betreffend, ist zu bemerken, dass die gröblichen Pulver der lufttrocknen Steinkohlensorten bei 80° R. völlig abgetrocknet, an noch adhärirendem Wasser verloren: A. 4,0 p.C., B. 5,0, C. 5,0; D. 4,0; E. 4,5, F. 4,0 und G. 4,0, also alle Sorten gemengt 4,5 p.C. d. i. auf 1000 = 45.

Es gaben also, wie sich aus der Vergleichung aller Versuche ergiebt, 1000 Grn. der gemengten Gitterseer Steinkohlen bei vorstehendem Verkohlungsprocesse:

Kohlenstoff	476,9	= 705,0 Coaks.
Gips und Erden	228,1	
Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff		136,0 in den Gasen.
Adhärirendes Wasser		45,0
Gebundener Coak, erzeugtes Wasser nebst kohlen- und essigsaurem Ammoniak		83,0
Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff im Theere		31,0
		1000,0.

Versuch 2. 1000 Gran der harten Schieferkohle D. gaben, auf dieselbe Weise behandelt:

Kohlenstoff	540,0	= 765 Coaks.
Erden	225,0	
Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff		91,8 in den Gasen.
	Latus	856,8.

*) Man wird weiter unten finden, dass sich diese Erwartung bei einem Grossversuche in der Gasbeleuchtungsanstalt auf der Halsbrücke bestätigte.

Transport	856,8.
Adhärirendes Wasser	40,0
Gebundenes Ammoniak	74,5
Theer	28,7
	1000,0.

Es erwies sich also diese stark glänzende Steinkohle, w schon oben bemerkt, keineswegs als Pechkohle. Sie entha 63,1 in 1000 = 63,1 p. C. mehr Kohle als das Gemeng aller Sorten und im Verhältniss weniger Hydrogenverbindun gen und wird daher bei der Feuerung etwas mehr Glühhitz und etwas weniger Flamme geben.

8. *Wiederholungen der Einäscherungsversuche auf der Halsbrückner Schmelzhütte.*

Da jede der Steinkohlensorten der 7 Schichten aus eine Gemenge verschiedener Steinkohlenspecien (s. S. 1.) bestan und die zur Untersuchung verwendeten grössern Stücke wo an verschiedenen Stellen quantitativ verschieden gemengt se konnten, so liess ich der Sicherheit wegen die Einäscherung versuche mit rohen Steinkohlen einer jeden Sorte sowohl f sich, als auch ein Gemenge aller Sorten Coaks nach der a unsern Hütten gewöhnlichen Art probiren, wobei ich zu gleich die Absicht hatte, die auf den Hütten gebräuchlic Art, den Aschengehalt der Steinkohlen und Coaks zu bestin men, mit meiner Einäscherungsmethode zu controliren. He Hüttenmeister Schneider hatte die Gefälligkeit, die Ausfüh rung dieser Proben zu besorgen. Ich übergab zu diesem Be hufe einen Antheil der ofentrocknen Gröben von eine halben Pfunde jeder Steinkohlenvarietät, so wie die ge mengten Coaksgröben der neuen Untersuchung. Das Probi verfahren auf den Hütten ist nun folgendes: Man set einen 100pfündigen Probircentner des Brennmaterials gepulve in einem Thonscherben (Röstscherben) unter die Muffel un lässt das Pulver bis zu völliger Einäscherung ruhig in diese Feuer stehen. Erstere erfolgt nun während eines zweistündige Glühens der Muffel bei der geringen Menge des Pulvers zu Vermeidung jeden Verlustes *ohne Aufrühren* vollkommen.

Es gaben nun bei diesen Versuchen:

100 Pfd. der Steinkohlen		A.	21	Pfd. Asche.
"	"	B.	22	"
"	"	C.	27	"
"	"	D.	22	"
"	"	E.	21	"
"	"	F.	25	"
"	"	G.	22	"
	Mittler Gehalt =		22,85	p.C. Asche.

Es ergiebt sich nun aus der Vergleichung des Resultates dieser Proben mit dem durch meine Versuche (s. oben 5.) erhaltenen, völlige Uebereinstimmung bis auf kleine Bruchtheile; nämlich ich fand in 100 im Mittel 22,81 p.C. und die Hüttenprobe gab 22,85 p. C. Asche der getrockneten Steinkohlen. Die noch feuchten Kohlen gaben natürlich weniger, nämlich 17—18 p.C. Asche. Ziemlich nahe, doch nicht ganz so scharf, traf die Probe über den Aschengehalt der Coaks zu. Ich erhielt (s. Tabelle S. 25.) im Mittel 33,09 p.C. Asche; durch die Probe auf der Hütte wurden aber 35 p. C., mithin 1,91 p. C. mehr erhalten. Demnach wäre das Mittel des Aschengehaltes der Coaks von Gitterseer Steinkohlen aller Flötze gemengt auf 34,045 p.C. zu rechnen.

Es wären also, wie schon oben bemerkt wurde, die Kohlen der Flötze D und E, erstere auch wegen ihres grösseren Kohlenstoffgehaltes, zur Coaksbereitung zu verwenden.

9. *Versuch über die Anwendbarkeit der Gitterseer Steinkohlen zur Gasbeleuchtung.*

Es wurden in der Halsbrückner Gasbeleuchtungsanstalt 1 Scheffel = 191 Pfd. L. der angelieferten gemengten Steinkohlen der Gasretorte übergeben und wie gewöhnlich das Gas entbunden und gewaschen. Man erhielt dabei 750 C. F. recht hell brennendes Leuchtgas, 1,15 Scheffel Coaks von 133 Pfd. Gewicht und 3½ Dresdner Kanne = 7,3 Pfd. Theer.

Mithin giebt 1 Pfd. der Steinkohlen 3,82 C. F. gewaschenes Leuchtgas und sie zeigen sich zur Gasbeleuchtung vollkommen anwendbar, auch stimmt das Coaksausbringen nach dem Gewicht recht genau mit meinem S. 23. aufgestellten Resultate überein. Ich erhielt aus 100 gemengten Steinkohlen 69,2 p.C. Coaks. Die Gasretorte gab 70 p. C. Die Volumen-

zunahme war bedeutend grösser als bei meinem Versuch i
Kleinen, welches wohl daher rühren mag, dass ich die Coak
zu Erbsengrösse zerstückt vermaass, wo sie hingegen a
der Retorte in grössere Stücken zerschlagen vermessen wu
den. Uebrigens bemerkt der Herr Amalgamirmeister in sein
Anzeige über diesen Versuch, dass das erzeugte Gas etw
heller, als das aus Döhlner Steinkohlen bereitete, geleucht
habe. Ist dem wirklich so — was zuerst durch genaue pho
tometrische Versuche zu erörtern stände — so wäre diese Er
scheinung wohl dem grösseren Kohlengehalte, wie derselbe (
w. o.) gefunden wurde, zuzuschreiben und man könnte an
nehmen, dass die Steinkohle D mehr Doppeltkohlenhydrogeng
geliefert habe.

Aus der Vergleichung der im Grossen erhaltenen, m
Kalkmilch gut gewaschenen Menge von Leuchtgas mit der ge
sammten Gasmenge, welche ich bei meinem kleinen Versuc
(s. w. o.) erhielt, ergiebt sich Folgendes:

a) 1000 Gran der gemischten Kohlen gaben im Gross
860 C. Z. Leipz. gutes Leuchtgas.

b) 1000 Gran derselben Kohlen lieferten mir 620 Paris
C. Z. = 933 Leipz. C. Z. gemischtes Gas.

c) Es sind mithin durch das Waschen 73 C. Zoll L. v
kohlensaurem und Schwefelhydrogengase = 7,82 Maassproce
absorbirt worden. Wenn nun die meisten Steinkohlengase n
3—4 Maassprocent durch das Waschen mit Kalkmilch verliere
so lässt sich die grössere Menge von absorbirter Kohlensäu
leicht durch den grössern Gehalt mehrerer Varietäten d
Gitterseer Kohlen an kohlensaurem Kalk erklären.

10. Versuche über den Harzgehalt der Gitterseer Steinkohlen.

Dass mehrere der Schwarzkohlenarten schon gebildetes Harz*)
enthalten, welches zum Theil die Ursache des Backens derse
ben bei der Coaksbereitung ist, habe ich in meiner Abhandlun

*) Um noch einige Eigenschaften des Schwarzkohlenharzes n
her kennen zu lernen, habe ich eine besondere Untersuchung d
besten Pechkohle in Arbeit, deren Resultat ich nächstens bekan
machen werde.

Beiträge zur Kenntniss backender Steinkohlen, s. Erdmann's und Schweigger-Seidel's *Journal für praktische Chemie Bd. 7. S. 4*, nachgewiesen. Um diesen Harzgehalt in Gitterseer Steinkohlen aufzusuchen, unterwarf ich zwei Sorten derselben, die des Flötzes A und D, einer Extraction mit Schwefeläther *).

Es wurden 100 Gran jeder Sorte zu dem feinsten Pulver gerieben und in Glaskolben mit 1000 Gran Schwefeläther übergossen und 3 Tage lang mit diesem Lösungsmittel in der Zimmertemperatur 12 — 16° R. + erhalten. Während dieser Zeit schüttelte ich die Kolben mit ihrem Inhalt einige Male, unter Erwärmung bis nahe zum Sieden des Aethers, um. Am 4ten Tage wurden die Proben filtrirt und so lange mit Aether ausgesüsst, bis letzterer wasserhell abtröpfelte.

Nach Verdunstung des Aethers in dem von mir angegebenen Helmapparate erhielt ich auf den tarirten Abdampfschälchen aus 100 Gran

der Steinkohlen A. 7,2 Gran und

aus eben so viel der Steinkohlen D. 1,5 Gran Harz.

Die Steinkohle A liess sich leicht zerreiben und hatte bei der Digestion den Aether ziemlich stark braun gefärbt. Die Steinkohle D hingegen verhielt sich hart und schwer zerreibbar und gab nur eine schwach gefärbte Aetherlösung. Durch vorstehende Untersuchung wurde nun nicht allein der Harzgehalt in Schwarzkohlen bestätigt, sondern es erwies sich auch — übereinstimmend mit den Untersuchungen 7, S. 22, 23, 24 und 26 — *dass die Steinkohlen D* (sogenannter harter Schiefer) *kohlenreicher, aber wasserstoffärmer* als die weichern, Pechkohle enthaltenden, sind.

Man kann daher wohl füglich den harten Schiefer als eine eigenthümliche Varietät mit dem Namen *anthracitische Schieferkohle* bezeichnen. Sie glänzt zwar stark, aber ihre Farbe ist nicht so dunkel wie die der Pechkohle, und der Glanz nähert

*) Früher wendete ich den Schwefelalkohol zur Extraction des Steinkohlenharzes an. Da ich aber seitdem gefunden habe, dass der viel wohlfeilere Schwefeläther dieselben Dienste leistet, so bediene ich mich jetzt vorzugsweise desselben.

sich etwas dem metallischen. Vom Anthracit unterscheidet sie sich durch die Producte der Destillation bei der Verkohlung. Eingemengter Anthracit ist in ihr nicht, wie in der Steinkohle des Flötzes F, wahrzunehmen, sondern ihr Gehalt an hydrogenfreiem Kohlenstoff ist innig mit wasserstoffhaltiger Kohle gemengt.

11. *Untersuchung der Gitterseer Steinkohlen auf Humus oder dessen Säure.*

Um in Erfahrung zu bringen, ob sich in einer der Steinkohlensorten Humus oder Humussäure finde, liess ich 100 Gr. von jeder Sorte mit Aetzkalilauge aufsieden und einige Stunden lang im Sieden erhalten. Die gekochten Massen wurden hierauf mit Wasser verdünnt und filtrirt. Die Filtrate waren *farblos* und gaben, mit Salzsäure gesättigt, einen geringen weissflockigen Niederschlag, welcher sich durch einige Tropfen im Uebermaass zugesetzter Säure wieder auflöste. Die blos neutral gemachten Filtrate gaben, mit einigen Metallsolutionen geprüft, keinen humussauren Niederschlag; wohl aber wurden sie sämmtlich durch Salmiaklösung mehr oder weniger weiss getrübt und der sich setzende Präcipitat wurde leicht als Thonerde erkannt, wonach sich die Abwesenheit der gesuchten Humusverbindungen völlig ergab.

12. *Wasserverdampfungs-Versuche mit den gemengten Gitterseer Steinkohlen.*

a) Versuche im chemischen Laboratorium.

Zu diesen und ähnlichen Versuchen über die Heizkraft der Brennmaterialien habe ich einen besondern tragbaren Windofen verfertigen lassen. Es ist ein mit einem Roste versehener cylindrischer Ofen von Schwarzblech. Damit derselbe wenig oder gar keine Wärme durchlasse, ist derselbe mit einem 6 Zoll weiteren Blechcylinder eingefasst und der Raum zwischen beiden Cylindern ist mit Kohlenlösche, fest eingestampft, als schlechtester Wärmeleiter, gefüllt. Zwischen beiden Cylindern wird oben ein genau passender Deckel, zum Verschluss der Kohlenlösche, eingelegt. Ueber dem inneren Feuerungscylinder ist das flache Abdampfungsgefäss von Gusseisen angebracht. Das zur Verdampfung bestimmte Wasser wird nur im gelinden Sieden, durch vorsichtiges nicht überhäuftes Nachlegen der Brennmaterialien, erhalten.

Auf diese Weise untersucht, konnten durch 3,5 C. F. = 142,5 Pfd. der Steinkohlen von Gittersee, im Grossen abgeliefert, 100 Pfd. Wasser verdampft werden. Um 100 Pfd. Wasser zu verdampfen, gingen mithin 35,56 Pfd. Steinkohlen auf.

Bei einem ähnlichen Versuche mit Schieferkohlen von Döhlen wurden auf 100 Pfd. Wasser 0,78 Scheffel oder dem Gewicht nach 33,4 Pfd. derselben verbraucht.

b) Siedeversuch in dem königlichen Quicksalzsiedewerke an der Halsbrücke.

Dieser Versuch wurde auf meine Anordnung durch Herrn Siedemeister Hamann mit Sorgfalt angestellt und mir über dessen Erfolg nachstehende Anzeige eingereicht:

„Mittelst $7\frac{1}{2}$ Scheffel à 4,7 C. und 190 Pfd. an Gewicht wurden in 72 Stunden 176 Cubikfuss 19grädiger Amalgamirlauge bis auf 96 C. F. 36grädiger Gutlauge eingedampft und wie gewöhnlich $5\frac{1}{2}$ Centner trocknes krystallisirtes Quicksalz erhalten. Die Gitterseer Steinkohlen zeigten sich etwas schwerer entzündlich, wahrscheinlich ihrer bemerklichen grössern Dichtigkeit wegen (der Scheffel Döhlner Schieferkohlen wiegt durchschnittlich 180 Pfd.), gaben eine kürzere Flamme (aber desto mehr Glühfeuer) als die gewöhnlich gebräuchlichen Kalk- und Schieferkohlen und würden, wenn man sie wie die Kalkkohlen zu $10\frac{1}{2}$ Gr. auf dem Siedewerke erlangen könnte, ein gutes Siedematerial abgeben.“

Vorstehender Anzeige zufolge wurden durch $7\frac{1}{2}$ Scheffel der fraglichen Steinkohlen = 35,25 C. F. = 1425 Pfd. an Wasser verdampft 80 C. F. = (à 48 Pfd.) 3840 Pfd.; oder 100 Pfd. Wasser bedurften zu ihrer Verdampfung 37,1 Pfund Steinkohlen, welches mit dem Resultat meines Versuches a. ziemlich übereinstimmt. Dass bei dem Sieden im Grossen 1,54 p. C. mehr Steinkohlen aufgingen, rührt offenbar von etwas mehr Wärmeverlust, als im Calorimeterofen stattfinden konnte, her.

Da man nun gewöhnlich auch im königlichen Siedewerke $7\frac{1}{2}$ bis 8 Scheffel anderer Steinkohlensorten aus dem Plauenschen Grunde zu einem Sude verbraucht, so ergiebt sich daraus in Uebereinstimmung mit meinen Versuchen, dass die Heizkraft der Gitterseer Steinkohlen überhaupt der andrer Steinkohlensorten des Plauenschen Grundes gleichkommt, und wenn sie unter

Siedepfannen weniger flammen, so wird dieses durch die lange und gut glühende Kohle nach ihrem Abflammen ersetzt.

c) Verdampfungsversuch mit Coaks im Laboratorium.

Um das Verhältniss der Heizkraft der Coaks zu der der rohen Steinkohlen, mithin auch das Verhältniss der Wirkung der Flamme einer gegebenen Menge von Steinkohlen im Vergleich mit der Glühhitze, welche sie geben können, kennen zu lernen, wurden 35,56 Pfd. gemengter Steinkohlen der grösseren Lieferung in einer Gasretorte vercoakt. Man erhielt dadurch 24,5 Pfd. Coaks = 68,8 p. C. Coaks. Durch dieses Quantum wurden 73,4 Pfd. Wasser in dem oben beschriebenen Apparat verdampft. Es verhielt sich mithin die Heizkraft des Flammenstoffs dieser Steinkohlen wie 26,5 zu 73,5. Sie geben also $1/4$ reichlich Flammenhitze und knapp $3/4$ Glühhitze. Bei den gewöhnlichen Döhlner Schieferkohlen fand ich das Verhältniss der Heizkraft der Flammenstoffe zu denen der Coaks durchschnittlich wie 28 zu 72 und bei den Oberhohendorfer Pechkohlen wie 31 zu 69.

13. Prüfung der Gitterseer Steinkohlen in Hinsicht ihrer Anwendbarkeit zur Heizung des Probirofens.

Seit einiger Zeit hat bekanntlich Herr Gewerkenprobirer Plattner nach seiner Angabe einen Muffelofen auf der Halsbrückner Schmelzhütte, welcher mit Steinkohlenflamme sehr vortheilhaft im Vergleich mit dem Gebrauch der Holzkohlen und Coaks sich zeigt, erbauen lassen und fortdauernd durch diese Feuerung mit Schieferkohlen von Burgk die Silberproben betrieben. Ich ersuchte daher Herrn Plattner sich eines Versuchs mit Gitterseer Steinkohlen der grössern Lieferung (als weicher Schiefer bezeichnet) zu unterziehen, und es unternahm derselbe darauf mit Sorgfalt diesen Versuch in der 5ten Woche Reminiscere a. c., zeigte mir auch bald darauf den Ausfall desselben, wie folgt, schriftlich an:

„Der Scheffel der zu versuchenden Gitterseer Steinkohlen wog $1\frac{3}{4}$ Centner 6 Pfd. (= 193,5 Pfd.) *). Am 30sten Januar bediente ich mich von früh bis Nachmittags gegen 3 Uhr dieser Steinkohlen, um theils die Wirkung ihrer Flamme kennen zu lernen, theils aber auch die auf eine gewisse Zeit für den Probirofen erforderliche Quantität von diesen Kohlen

*) Das von Herrn G. P. Plattner gefundene Mehrgewicht von

auszumitteln. Der Ofen wurde Morgens gleich nach 4 Uhr wie gewöhnlich mit Torf angefeuert und, so wie die Muffel sich in einer dunkeln Rothglühhitze befand, die Feurung mit den fraglichen Steinkohlen verstärkt. In der Regel ist, wenn Burgker Steinkohlen von mittler Güte, die etwa 15 p. C. Asche geben, in 6—8 C. Zoll grossen Stücken angewendet werden, der Ofen gegen halb 7 Uhr zum Einsetzen der Silberproben völlig heiss. Bei den Gitterseer Steinkohlen war dieses nicht der Fall, obgleich verhältnissmässig mehr derselben aufgeschüttet wurde. Ich musste daher mit dem Einsetzen der Proben noch eine reichliche halbe Stunde warten. Das Ansieden der Silberproben, so wie das Abtreiben der Bleikönige ging nun zwar gut von Statten, indessen mussten, um die Muffel heiss genug zu erhalten, die auf dem Roste nur noch schwach glimmenden Kohlen öfters aufgelockert und dabei jedesmal frische Kohlen nachgelegt werden. Bei Anwendung von Burgker Kohlen ist bei vermindertem Luftzuge die Muffel, deren Bodenblatt 12 Zoll *) über dem Roste liegt, ganz mit Flamme umgeben, und letztere tritt auch noch nach jedesmaligem Aufschütten eine Zeit lang wenigstens 1½ Fuss aus der Esse des Probirofens heraus. Bei den Gitterseer Steinkohlen war diess aber mit einer eben so grossen Quantität, selbst bei vollem Luftzuge, nicht der Fall, und auch dann kaum, wenn sich ein grösseres Volumen von diesen Kohlen auf dem Feuerheerde befand und alle Stücke desselben in Flammen waren. Die Glühhitze dieser Kohlen war gross, aber die Flamme weniger intensiv, als es bei den Burgker Kohlen der Fall ist."

„Alle diese Erscheinungen waren nicht allein bei dem ersten Einsatz von Silberproben wahrzunehmen, sondern auch bei den übrigen, sonst gut von Statten gehenden Silberproben, welche den Tag über in diesem Ofen gefertigt wurden."

2½ Pfd. pro Scheffel im Vergleich mit den weiter oben angegebenen ist so unbedeutend, dass die Differenz wohl nur Zufälligkeiten, von der Grösse der verwogenen Stücke abhängig, zuzuschreiben ist.

*) Es stände nun gelegentlich zu versuchen, ob nicht der Rost bei dem Gebrauch der Gitterseer Steinkohlen 3—4 Zoll dem Muffelboden näher gelegt, der Muffel mehr von der guten Glühhitze dieser Kohlen mittheilen und dadurch die Gesammthitze der Muffel vermehren würde.

„Da sich Schwarzkupfer bei der Anwendung von Burgker Steinkohlen bei höchst gesteigerter Hitze unter der Muffel gut gaar machen lassen, so wurde auch mit Gaarkupferproben ein Versuch unternommen; allein die Proben wurden, da es nicht möglich war, durch die Gitterseer Steinkohlen die dazu nöthige Hitze ganz hervorzubringen, nicht vollkommen gaar. Zu allen Proben, welche an demselben Tage im Steinkohlenofen gefertigt wurden, wären vermöge längerer Erfahrungen etwa $^3/_4$ bis höchstens $^7/_8$ Burgker Kohlen erforderlich gewesen, während von den Gitterseer Steinkohlen der volle Scheffel aufging."

Herr Gewerkenprobirer Plattner schliesst seine Anzeige mit der Bemerkung, welcher ich vermöge aller meiner in diesem Aufsatze mehrmals gemachten Erfahrungen beistimme: dass die Gitterseer Steinkohlen, da sie selbst bei starkem Luftzuge weniger lange und mehr Russ gebende Flammen als die Burgker Steinkohlen erzeugen, wohl reicher an Kohlenstoff und etwas ärmer an Wasserstoff als letztere sein möchten.

14. *Photometrische Prüfung der Gitterseer Steinkohlen im Vergleich mit denen von Döhlen.*

Bekanntlich bediene ich mich seit längerer Zeit zur Schätzung höherer Grade der leuchtenden Hitze des von mir angegebenen Photometers *). Um nun die Stärke der Heizkraft der Flamme ofterwähnter Steinkohlen von der grössern Lieferung im Vergleich mit der Hitze, welche die Flamme der Steinkohlen von Döhlen giebt, durch Zahlen ausdrücken zu können, stellte ich nachstehende Versuche in dem Flammenprobirofen des Laboratoriums der Bergakademie an. Die zu dem Gegenversuch gebrauchten Steinkohlen waren mir von den Hütten unter dem Namen Schieferkohle von Döhlen abgelassen.

Der gebrauchte Probirofen im Laboratorium ist ebenfalls ein Muffelofen, dessen Muffel aber durch Seitenfeuerung erhitzt wird. Der Feuerheerd besteht aus einem überwölbten Rost welcher 10 Zoll tiefer als das Muffelblatt liegt, und von diesem Heerde steigt die Flamme zur Seite, theilt sich unter und

*) Man sehe deshalb meine Abhandlung: Ueber die Messung der Hitzgrade bei hüttenmännischen Operationen, mit Berücksichtigung des Photoskops als Pyrometer, in Erdmann's und Schweigger-Seidel's Journal für praktische Chemie. 1835. 4. Bd. S. 158.

iber der Muffel hin und zieht sodann mit der erhitzten Luft
ı einer mit einem Schieber versehenen Esse ab.

Da nun vermöge der Erfahrungen des Hrn. G. P. Platt-
ers 1 Scheffel Gitterseer Steinkohlen so viel leistete, als
— $^{7}/_{8}$ Burgker, so nahm ich diese Erfahrung bei einer zehn-
indigen Feuerung des Probirofens im Laboratorium zum An-
lten. Es wurde 1 Scheffel grob zerschlagener Gitterseer
einkohlen gewogen und 190 Pfd. schwer gefunden. Dieses
antum liess ich in Portionen zu $4^{3}/_{4}$ Pfd. vertheilen. $^{7}/_{8}$
heffel Döhlner Schieferkohlen wogen 160 Pfd. und wurden
enfalls in 40 Portionen, jede à 4 Pfd. abgetheilt. Die Muf-
wurde bei jedem der zwei Versuche mit 16 Stück kleinen
ttrocknen Thonprobirtiegeln, die gebrannt werden sollten, be-
ickt. Bei beiden Versuchen, am 3. und 5. Februar, war
r Gang der Feuerung und der Beobachtungen folgender:

Der Ofen wurde früh um 5 Uhr mit ofentrocknem fichte-
n Holze angefeuert. Um 6 Uhr liess ich mit der Steinkoh-
ıfeuerung anfangen und alle 15 Minuten schüren und eine
r gewogenen Portionen Steinkohlen nachlegen, und so er-
lgte die letzte Bedienung des Ofens mit Steinkohlen um 3
hr Nachmittags. Von 6 Uhr an unternahm ich alle Stunden
e Messung des Lichtgrades der glühenden Muffel durch eine
ffnung in ihrer Vorsetzthüre und zuweilen eine dergleichen
s Hitzgrades der auf dem Roste glühenden Kohlen. Bei
esen Messungen ergaben sich nun folgende Resultate.

A. Bei der Heizung mit Gitterseer Steinkohlen.

Das Photometer zeigte:	um	6	Uhr	15°	
—	„	7	„	27°	Das Licht der
—	„	8	„	38°	Hitze auf dem
—	„	9	„	40°	Feuerheerde
—	„	10	„	41°	schwankte zwi-
—	„	11	„	40°	schen 55 und
—	„	12	„	41°	62°.
—	„	1	„	41°	
—	„	2	„	42°	
—	„	3	„	42°,	in Summa 367°.

B. Bei der Heizung mit Döhlner Steinkohlen.

Photometergrade	um	6	Uhr	15°	
—	„	7	„	30°	Das Licht der F
—	„	8	„	40°	heerdhitze schw
—	„	9	„	43°	zwischen 50 —
—	„	10	„	44°	
—	„	11	„	45°	
—	„	12	„	44°	
—	„	1	„	45°	
—	„	2	„	46°	
—	„	3	„	46°,	in Summa 398°.

Aus vorstehenden Beobachtungen ergiebt es sich, das Gewichtstheile Döhlner Steinkohlen eine Flamme, deren l tende Hitze 248,7 Photometergraden entspricht, geben, wä 100 Pfd. Gitterseer Kohlen eine dergleichen Hitze zu 1 hervorbringen. Es verhält sich mithin die flammende Hei der erstern zu der der letzteren wie 24,87 zu 19,31. Hin geben die Gitterseer Steinkohlen auf dem Roste 58,5 hitze, wenn die Döhlner Kohlen nur 52° erzeugen.

15. *Vergleichende Prüfung der Gitterseer und Döhl Steinkohlen zu häuslicher Feuerung.*

Die zu dieser Prüfung gebrauchte Einrichtung häuslichen Kochheerdes und der mit derselben in Verbindun henden Heizung eines an die Küche stossenden Wohnzi habe ich in den *Mittheilungen des Industrie-Vereins fü Königreich Sachsen, 3te Lieferung 1839* beschrieben un selbst angegeben, dass in 30 Tagen des Monats October zum Kochen der Speisen auf dem Plattenheerde 7,7 Sche 36,19 C. F. = 1332 Pfd. Döhlner Schieferkohlen aufg und dass in dem Nebenzimmer durch eisenblecherne C mittelst der dem Kochheerde entströmenden heissen Lu wärmt, 941° Réaum. Wärme verzeichnet wurden.

Dieselbe Heizung an 30 Tagen des Monats Januar erforderte 7,2 Scheffel = 33,84 C. F. = 1368 Pfund seer Steinkohlen zum Kochen der Speisen und gab i Nebenzimmer 901° R. Wärme. Es wurde dabei bemerkt die Kohlen sehr gute Gluth hielten, aber etwas stärker als D

Steinkohlen russten. Wie man sieht, ging von Gitterseer Kohlen etwas weniger dem Maasse, aber etwas mehr dem Gewichte nach auf, um ganz dieselbe Feuerwirkung auf dem ochheerde zu erhalten. Die Heizung des Nebenzimmers blieb er etwa 4 p. Ct. zurück.

Man kann daher, wenn man die beiden Steinkohlensorten gleichen Preisen nach dem Maasse ankauft, deren Gebrauch m häuslichen Feuern gleichstellen, und wenn man dabei etwas mmerwärme weniger hat, so erspart man bei dem Gebrauch r Gitterseer Steinkohlen von $7\frac{7}{10}$ Scheffel $\frac{1}{2}$ Scheffel, das etwa 5 p. Ct.

16) Genauere Bestimmung des Unterschiedes zwischen harter Schiefer- und Pechkohle *)*.*

A. Peckkohle von Planitz.	*B. Harte Schieferkohle von Gittersee.*
Stark glänzend.	1. Stark glänzend und z. Th. wenig glänzend.
Farbe: sammtschwarz.	Farbe: pechschwarz.
Strich: schwarz.	Strich: schwarzbraun.
Gestalt: derb, nicht ganz vollkommen muschlig.	Gestalt: schiefrig im Grossen und in einzelnen Lagen nur unvollkommen muschlig, mehr uneben.
Härte: 3.	Härte: $3\frac{1}{2}$.
Spec. Gewicht: 1,288.	Spec. Gewicht: 1,378.
Brennt mit langer Flamme, glühet nicht so lange als B. und giebt weniger Russ.	2. Brennt mit kürzerer Flamme, giebt viele Glühhitze und russt stark.
Giebt mit Aether behandelt gegen 8 p. C. Harz.	3. Liefert nur 1,5 p. C. Harz.
Giebt von 1000 136 ganz gut leuchtendes Gas.	4. Aus eben dieser Menge 91,8 noch heller leuchtendes Gas.
giebt 70,5 p. C. stark gesinterte Coaks.	5. Liefert 76,5 p. C. wenig gesinterte Coaks.

*) Die äussere Bestimmung hat gefälligst Hr. Administrator uchwald unternommen.

6. Liefert 3,40 p. C. Theer.	6. 28,5 p. C.
7. Aschengehalt (*s. d. Journal B. 1, S. 239 u. 240*) 2,5 bis 4,5.	7. 22,5 p. C.
8. Giebt kalkreichere Asche.	8. Giebt mehr Thonkieselasche.

Vermöge dieses verschiedenen äusseren und chemischen Verhaltens nenne ich daher den harten Schiefer *anthracitische Schieferkohle* und unterscheide sie dadurch sowohl von der weichen Schieferkohle als auch von der Pechkohle, so wie von dem oft vorkommenden Gemenge der beiden letztgenannten.

17. Resultate sämmtlicher Untersuchungen.

a) Die Gitterseer Steinkohlen sind, im Ganzen genommen, wasserstoffärmer aber kohlenstoffreicher als die der bisher untersuchten, im Thale liegenden Kohlenflötze, und namentlich geben deren tiefere Schichten schon in Anthracit über.

b) Ihr Erdengehalt ist ziemlich bedeutend. Die obern Schichten sind sehr kalkreich, die untern enthalten wenig kohlensauren Kalk, aber statt dessen mehr Thonsilicat.

c) Gips, höchst fein eingemengt, führen sie sämmtlich, wie alle bisher von mir untersuchten Steinkohlenarten, weshalb die daraus bereiteten Coaks Schwefelcalcium enthalten.

d) Der harte Schiefer, welcher auch in andern Flötzen des Plauenschen Grundes getroffen wird, stellt sich als eine eigne anthracitische Varietät dar.

e) Die Gitterseer Steinkohlen gehören zu den backenden; die anthracitischen Schichten backen weniger und hängen nur bei der Vercoakung in Stücken zusammen.

f) Zu häuslichen und anderen Feuerungen in Masse angewendet, leisten sie ungefähr eben so viel als andere Steinkohlen des Plauenschen Grundes, bedürfen aber, um nicht zu stark zu rauchen und zu russen, eines starken Luftzuges.

g) Zur Erregung starker Flammenfeuer, z. B. zum Eisenumschmelzen, sind sie nicht sonderlich brauchbar.

h) Coaks lassen sich mit Auswahl der Schichten recht gut aus ihnen darstellen, und wenn diese aschenreich ausfallen, so kann dieser Aschengehalt wegen seiner vorwaltenden Menge Kalk bei Erzschmelzprocessen als schmelzbefördernder Zuschlag betrachtet werden.

i) Zur Bereitung von Leuchtgas lassen sie sich sehr gut anwenden, und geben sie dessen auch einige Procente weniger, so ist dasselbe doch von ausgezeichneter Leuchtkraft.

k) Es würden sich diese Steinkohlen, wenn man ihr Verbrennen absichtlich unvollkommen unterhielte, sehr gut für Russfabricanten eignen.

III.
Ueber das Helenin.

Von

C. GERHARDT.

(Im Auszuge aus d. Ann. de Chimie. October 1839.)

Das Helenin wird am leichtesten erhalten, wenn man die frische Alantwurzel (*Inula Helenium*) mit heissem Alkohol auszieht und darauf den überschüssigen Alkohol abdestillirt. Der Rückstand von der Destillation wird beim Erkalten milchicht und setzt reichliche Krystalle von schwach gefärbtem Helenin ab, die man durch Umkrystallisiren in Alkohol reinigt. Die getrocknete Wurzel anzuwenden, ist weniger vortheilhaft. Destillirt man die Wurzel mit Wasser, so erhält man in dem Destillate weisse wollige Flocken von sehr reinem Helenin, aber die Ausbeute ist nur gering.

Das Helenin krystallisirt in vierseitigen vollkommen weissen Krystallen, die einen sehr schwachen Geruch und Geschmack besitzen und leichter als Wasser sind. Es ist unlöslich in Wasser, aber sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Diese Auflösungen werden durch Wasser gefällt. Es schmilzt bei 72° C., siedet gegen 275 — 280° und verflüchtigt sich schon vor dem Sieden unter Verbreitung eines eigenthümlichen Geruches. Dabei erleidet es jedoch eine theilweise Zersetzung, so dass man die Dichtigkeit seines Dampfes nicht bestimmen kann.

Das bei gelinder Wärme geschmolzene Helenin erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse; unterhält man r die Wärme einige Minuten lang, so zeigt die Masse nach

dem Erstarren keine krystallinische Textur mehr und ähnelt im Aeussern dem Colophon. Die kaustischen Alkalien zersetzen das Helenin selbst in der Wärme nicht, es löst sich in der Flüssigkeit auf und wird daraus durch Säuren unverändert gefällt.

Die Säuren äussern auf das Helenin die charakteristische Wirkung, welche sie auf viele andere ätherische Oele ausüben. Concentrirte Schwefelsäure löst es bei gewöhnlicher Temperatur mit weinrother Farbe, und, in sofern man die Erhitzung vermeidet, ohne Entwickelung von schwefliger Säure auf; mit der Zeit indessen schwärzt sich das Ganze, eben so wie beim Erwärmen. Die Auflösung enthält dann eine eigenthümliche Säure, die ich *Heleninschwefelsäure* nenne.

Lässt man bei gewöhnlicher Temperatur trockne Chlorwasserstoffsäure auf Helenin wirken, so absorbirt es eine grosse Menge davon, schmilzt und nimmt dabei eine violette Farbe an. An der Luft entwickelt das Product Chlorwasserstoffsäure. Salpetersäure von mittler Stärke löst das Helenin ohne Entwickelung von salpetriger Säure auf, Wasser schlägt es unverändert aus der Lösung nieder. Erhitzt man die Mischung, so verwandelt sich das Helenin in ein stickstoffhaltiges Harz, das ich *Nitrohelenin* nennen werde.

Concentrirte Essigsäure löst das Helenin auf, die Auflösung ist ungefärbt und giebt beim Abdampfen der Säure Krystalle von unverändertem Helenin.

Wasserfreie Phosphorsäure verhält sich gegen das Helenin wie gegen den Campher, sie verwandelt es in einen Kohlenwasserstoff, den ich *Helenēn* nenne.

Gasförmiges Chlor wirkt in der Kälte nicht auf das Helenin, selbst nicht unter dem Einflusse des directen Sonnenlichtes. Erhitzt man aber das Gemenge, so entwickelt sich Salzsäure und es entsteht ein harziger Körper, in welchem eine gewisse Anzahl Wasserstoffatome durch Chlor ersetzt ist. Brom, mit dem Helenin zusammengebracht, bewirkt ein Aufbrausen von entweichender Bromwasserstoffsäure, das Product ist rothgelb, löst sich in Alkohol und wird daraus durch Wasser gefällt. Diese Verbindung ist wahrscheinlich der durch Chlor erzeugten analog, und ich nenne sie *chlorwasserstoffsaures Chlorhelenin.*

Zinnchlorid und Antimonchlorür, letzteres geschmolzen, irben das Helenin dunkelroth, wie es die Schwefelsäure thut; s scheint sich dabei eine directe Verbindung zu bilden, eben o wie bei der Einwirkung der Schwefelsäure, denn ich werde n einer späteren Abhandlung zeigen, dass die Röthung, welche Schwefelsäure und die Chloride mit den meisten ätherischen Oelen hervorbringt, das Resultat einer Verbindung ist, die schon durch Wasser und feuchte Luft zersetzt wird. So nimmt nach meinen Versuchen das Fuselöl der Kartoffeln mit Zinnchlorid eine rothe Farbe an und liefert Krystalle, die sich an der Luft allmählig und im Wasser sogleich in unverändertes Oel und Zinnchlorid zerlegen. Die gleiche Reaction bemerkt man bei dem Bittermandelöl. Das Anisöl verhält sich ähnlich; zersetzt man aber die Verbindung, welche es mit Schwefelsäure oder Zinnchlorid bildet, durch Wasser, so erhält man statt des unveränderten Oeles einen käsigen Niederschlag, der mit dem Oele isomerisch ist.

Destillirt man das Helenin mit Aetzkalk, so liefert es eine gelbliche entzündliche neutrale Flüssigkeit, die sich nicht mit Wasser mischt und dem Aceton ähnlich riecht.

1) 0,4055 Helenin gaben bei der Verbrennung 1,134 Kohlensäure, 0,313 Wasser.

2) 0,400 Helenin gaben bei der Verbrennung 1,127 Kohlensäure, 0,305 Wasser.

3) 0,3705 Helenin gaben bei der Verbrennung 1,045 Kohlensäure, 0,288 Wasser.

Diess giebt in 100 Theilen:

	1.	2.	3.
Kohlenstoff	77,32	77,40	77,98
Wasserstoff	8,56	8,45	8,62
Sauerstoff	14,12	14,15	13,50
	100,00	100,00	100,00,

entsprechend der Formel:

15 At. Kohlenstoff	1146,6	77,92
20 At. Wasserstoff	124,8	8,41
2 At. Sauerstoff	200,0	13,67
1 At. Helenin	1471,4	100,00.

Ich hatte nicht Substanz genug, um das Atomgewicht des Helenins durch Verbindung desselben mit Chlorwasserstoffsäure

zu bestimmen, vergleicht man aber die Zusammensetzung des chlorwasserstoffsauren Chlorhelenins, welche C_{15} H_{18} Cl_2 O_3, H_2 Cl_2 ist, mit der der festen ätherischen Oele, die sich mit Chlorwasserstoffsäure verbinden, z. B. mit dem Campher C_{20} H_{40} O_2, dem Pfeffermünzöl C_{20} H_{40} O_2 u. s. w., die alle 2 At. Sauerstoff enthalten, so wird es sehr wahrscheinlich, dass die aufgestellte Formel wirklich der Ausdruck für ein Aequivalent Helenin ist.

Heleninschwefelsäure.

Das Helenin verhält sich wie die meisten ätherischen Oele gegen die stärkern Säuren wie eine Base, es löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe auf, wie der Campher. Diese Verbindung ist so wenig beständig, dass sie sich allmählig in feuchter Luft zersetzt, wobei sie sich entfärbt und unverändertes Helenin absetzt, Alkohol und Aether zersetzen sie gleichfalls und bringen die rothe Färbung zum Verschwinden. Bringt man das schwefelsaure Helenin in eine verschlossene Flasche, um die Feuchtigkeit abzuhalten oder erwärmt es im Wasserbade, so schwärzt es sich unter Entwickelung von etwas schwefliger Säure, Wasser fällt daraus schmutzig braune Flocken, die sich vollkommen in Alkohol auflösen.

Rauchende Schwefelsäure färbt das Helenin augenblicklich dunkelroth, und wenn man die Erhitzung des Gemisches vermeidet, so erhält man eine schwarze Masse, ohne dass sich schweflige Säure entwickelt. Bei Zusatz von Wasser wird die Masse grünlich und es bleiben zuletzt gelbe harzige Flocken zurück, die sich in Alkohol mit goldgelber Farbe auflösen; sie sind nicht mehr unverändertes Helenin, wie man es aus der Auflösung in gewöhnlicher Schwefelsäure erhält, sondern ein besonderer *nicht flüchtiger Körper.* Ich habe ihn nicht rein und von constanter Zusammensetzung erhalten können. Sättigt man die von dem gelben Harze abgesonderte wässerige Flüssigkeit mit kohlensaurem Baryt, so erhält man neben einer grossen Menge schwefelsaurem Baryt ein lösliches sehr bitteres Barytsalz. Ich versuchte die gesättigte Flüssigkeit gelinde abzudampfen, um das Salz trocken zu erhalten, aber ungeachtet aller Sorgfalt beim Abdampfen trübte sich die Lösung immer und gab schwefelsauren Baryt und ein gelbes Harz, vollkom-

nen dem ähnlich, welches man direct durch rauchende Schwefelsäure erhält. Indessen wird hierdurch doch die Existenz einer den Aethersäuren u. s. w. entsprechenden Heleninschwefelsäure ausser Zweifel gesetzt.

Ich versuchte das Helenin mit concentrirter Schwefelsäure zu destilliren, um das eigenthümliche Oel zu erhalten, das der Campher unter diesen Umständen liefert, aber die Mischung verkohlte sich zugleich unter Entwickelung schwefliger Säure und ohne eine Spur von Oel zu geben. Eben so wenig gelang es, das Helenin durch Destillation mit einem grossen Ueberschusse von Schwefelsäure im Wasserbade in ein isomerisches Oel zu verwandeln, wie es Delalande beim Campher gelang.

Nitrohelenin.

Mässig starke Salpetersäure löst das Helenin bei gewöhnlicher Temperatur auf, und Wasser fällt das Helenin aus der Lösung unverändert. Wendet man dagegen rauchende Salpetersäure an, oder erhitzt man die Substanz mit verdünnter Säure, so verwandelt sie sich in ein rothes Harz unter Entwicklung von salpetriger Säure. Einmal erhielt ich nach Entfernung des Harzes, als ich die Flüssigkeit stehen liess, eine gewisse Menge sehr feiner Nadeln, die keine Kleesäure waren, indem sie, mit Ammoniak gesättigt, die Kalksalze nicht fällten. Die Menge war zu gering für eine Analyse, und es gelang mir nicht wieder, sie hervorzubringen.

Um das gelbe Harz, welches ich *Nitrohelenin* nenne, immer rein zu erhalten, erhitzt man Helenin mit überschüssiger Salpetersäure von mässiger Stärke, bis das Product sich in Ammoniak vollständig auflöst. Man tröpfelt dann die Auflösung allmählig in Wasser und sammelt den gebildeten Niederschlag, den man allenfalls von neuem in Alkohol lösen und durch Wasser fällen kann; indem man die weingeistige Lösung in Wasser eintröpfelt.

Bei 100° getrocknet erscheint das Nitrohelenin als eine gelbe pulverige Masse. Es löst sich leicht in Ammoniak mit rother Färbung auf. Säuren schlagen es aus dieser Auflösung in Gestalt einer Gallerte nieder, die dem Eisenoxydhydrate gleicht und im Wasserbade zu einer granatrothen durchsichtigen Masse austrocknet. Die ammoniakalische Auflösung fällt die Blei- und

Silbersalze unvollständig. Das Nitrohelenin ist nicht flüc
wenig löslich in Wasser, sehr löslich in Alkohol und Salp
säure. Ein Ueberschuss der letztern verwandelt es in K
säure. Mit Kalihydrat geschmolzen verkohlt es sich unter
wickelung von Ammoniak.

Mit Kupferoxyd verbrannt liefert es folgende Resultat

1) 0,359 gaben 0,736 Kohlensäure und 0,199 Wass

2) 0,400 gaben 0,813 Kohlensäure und 0,210 Wass

Diess entspricht in 100 Theilen:

	1.	2.
Kohlenstoff	56,69	56,20
Wasserstoff	6,15	5,82.

Ich hatte nicht Substanz genug für eine Stickstoffbes
mung; nimmt man aber 2 Atome Stickstoff darin an, so e
man eine Formel, die ganz den gefundenen Zahlen entsp
und mit den Formeln anderer Producte der Salpetersäure,
des Nitrobenzins, Nitronaphthalins u. s. w. übereinkommt.
Formel $C_{15} H_{18} (N_2 O_4) O_2$ giebt nämlich:

15 At. Kohlenstoff	1146,6	56,31
18 At. Wasserstoff	112,3	55,1
2 At. Stickstoff	177,0	8,69
6 At. Sauerstoff	600,0	29,49
	2035,9	100,00.

Das Helenin erleidet hiernach durch die Salpetersäure
ganz ähnliche Veränderung, wie die meisten ätherischen
das Terpentinöl, Citronenöl, Zimmtöl etc. Ich habe mich ü
zeugt, dass alle diese Oele sich in stickstoffhaltige Harze
Säuren zersetzen, die durch überschüssige Salpetersäur
Kleesäure sich verwandeln. Bei einigen, wie beim Nelk
findet die Erzeugung der Kleesäure augenblicklich statt.

Chlorwasserstoff-Chlorhelenin.

Bei gewöhnlicher Temperatur wirkt das Chlor nich
das Helenin ein, selbst dann nicht, wenn man die beiden
per der Einwirkung der Sonne aussetzt. Erwärmt man
Helenin im Wasserbade und leitet trocknes Chlor darüber
verdickt sich die Masse und stösst saure Dämpfe aus. I
man den Rückstand, nachdem die Entwickelung von Salz
wegen der zähen Beschaffenheit der Masse aufgehört hat,

Alkohol, so erhält man eine gelbe Auflösung, die beim Erkalten gelbe Flocken fallen lässt. Diese, bei 100° im Vacuo getrocknet, zeigen folgende Zusammensetzung:

1) 0,255 gaben 0,455 Kohlensäure und 0,129 Wasser.
2) 0,315 gaben 0,548 Kohlensäure und 0,154 Wasser.
3) 0,400 gaben 0,598 Chlorsilber.
4) 0,206 gaben 0,312 Chlorsilber.

	1.	2.	3.	4.
Kohlenstoff	48,3	48,10		
Wasserstoff	5,6	5,42		
Chlor			36,0	37,3.

Die Berechnung giebt:

15 At. Kohlenstoff	1146,6	48,6
20 At. Wasserstoff	124,8	5,3
4 At. Chlor	884,3	37,5
2 Sauerstoff	200,0	8,6
	2355,7	100,0.

Die Verbindung kann entweder als ein Oxichlorür eines Kohlenwasserstoffes

$$C_{15} H_{20} (C_{15} H_{20}) O_4 + (C_{15} H_{20}) Cl_8$$

oder als ein Heleninhydrochlorat betrachtet werden, in welchem 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. Chlor ersetzt ist

$$C_{15} H_{18} Cl_2 O_2, H_2 Cl_2.$$

Für die letztere Ansicht führt der Verfasser als directen Beweis an, dass Aetzkali allen Hydrochloraten dieser Art die Menge von Chlorwasserstoffsäure entzieht, welche sich ausserhalb des organischen Moleculs befindet, und dass die Verbindungen dieser Art sich schon in der Wärme in Chlorwasserstoffsäure und chlorhaltige Körper zerlegen. Auch die Heleninverbindung ist in diesem Falle; bei gelindem Erhitzen entwickelt sie Chlorwasserstoffsäure, ohne sich zu verkohlen und hinterlässt einen chlorhaltigen Körper von harziger Beschaffenheit. Erhitzt man es mit Aetzkali, so löst es sich leicht auf, wobei es sich rothgelb färbt. Die Flüssigkeit enthält dann eine beträchtliche Menge Chlorwasserstoffsäure, und die Säuren schlagen daraus rothe harzähnliche Flocken nieder, die schwierig mit einer an den Rändern grüngefärbten Flamme verbrennen, woraus sich der Chlorgehalt derselben ergiebt.

Das chlorwasserstoffsaure Chlorhelenin bildet im trocknen

Zustande ein gelbes Pulver von der Beschaffenheit des gepulverten Colophons, das leichter als Wasser ist. Beim Erhitzen schmilzt es unter Entwickelung von Chlorwasserstoffsäure, ohne sich zu verkohlen; bei höherer Temperatur zersetzt es sich mit Zurücklassung von vieler Kohle. Es löst sich sehr leicht in Aether auf, der es beim Verdunsten als schmutziggelbe klebrige Masse zurücklässt. In kaltem Alkohol ist es wenig löslich, und dieser fällt selbst die Lösung in Aether. In siedendem Alkohol löst es sich leichter mit gelber Farbe und setzt sich daraus beim Erkalten zum Theil ab. Es ist unlöslich in Wasser und brennt schwierig mit einer an den Rändern grünen Flamme.

Concentrirte Schwefelsäure färbt es schön carmoisinroth; durch Wasserzusatz verschwindet diese Färbung.

Erhitzt man es in einer Röhre mit Aetzkalk, so erhält man eine grosse Menge Naphthalin in völlig weissen Schüppchen, die sich an den kältern Stellen der Röhre absetzen. Diese Reaction erklärt sich, wenn man annimmt, dass alles Chlor der Verbindung vom Kalk als Chlorwasserstoffsäure und aller Sauerstoff als Wasser zurückgehalten werde. Zieht man nämlich von 1 Aeq. chlorwasserstoffsaurem Chlorhelenin die Elemente von 2 At. Chlorwasserstoff und 2 At. Wasser ab, so erhält man die Elemente von $^3/_4$ At. Naphthalin.

$$C_{15}H_{20}Cl_4O_2 - 2H_2Cl_2 - 2H_2O = C_{15}H_{12} = {}^3/_4\, C_{20}H_{16}.$$

Indessen ist die Zersetzung vielleicht nicht so einfach, da immer zugleich eine grosse Menge Kohle in der Röhre zurückbleibt.

Das Helenin verhält sich dem Vorstehenden zufolge gegen das Chlor wie die meisten ätherischen Oele, die sich mit der Salzsäure verbinden können.

Helenēn.

Destillirt man ein Gemenge von wasserfreier Phosphorsäure und Helenin, so erhält man in der Vorlage eine gelbliche Flüssigkeit, die leichter ist als Wasser und einen schwachen, dem Aceton ähnlichen Geruch besitzt. Nach wiederholter Behandlung mit rauchender Schwefelsäure und Wasser, um sie von anhängendem Helenin zu befreien, Trocknen über Chlorcalcium und wiederholter Destillation zeigt sie endlich eine constante Zusammensetzung und stellt das Helenēn dar.

1) 0,4005 gaben 1,312 Kohlensäure und 0,372 Wasser.

2) 0,203, nochmals destillirt, gaben 0,173 Wasser.

3) 0,300 von einer andern Bereitung gaben 0,9895 Kohlensäure und 0,240 Wasser.

Diess giebt in 100 Theilen:

	1.	2.	3.
Kohlenstoff	90,58		91,20
Wasserstoff	10,37	9,4	8,87

Die letzte Analyse hält der Verf. für die beste, sie war mit einer Substanz angestellt, die wiederholt destillirt war und lange Zeit in Berührung mit Chlorcalcium gestanden hatte.

Sie stimmt mit der Formel C_{15} H_{16}

15 At. Kohlenstoff	1146,7	91,8
16 At. Wasserstoff	99,8	8,2
	1246,4	100,0.

Das Helenin verwandelt sich also, indem es 2 At. Wasser verliert, in Helenēn, eine dem Camphēn, Cetēn, Amilēn u. s. w. entsprechender Kohlenwasserstoff.

Ausser dem Helenēn bildet sich kein anderer Körper bei der Einwirkung der Phosphorsäure.

Das Helenēn ist im reinen Zustande flüssig, farblos, leichter als Wasser, von scharfem Geschmack und einem schwachen, dem Aceton ähnlichen Geruch. Es brennt mit russender Flamme und kocht gegen 200°, es macht Flecken auf Papier. Rauchende Schwefelsäure ist in der Kälte ohne Wirkung darauf, man kann sich daher derselben zur Reinigung des Productes von anhängendem Helenin bedienen. Beim Erhitzen schwärzt sich die Mischung. Rauchende Salpetersäure färbt es zuerst roth, dann grün. Bei Zusatz von Wasser schwimmt das Helenēn oben auf und scheint keine Veränderung erlitten zu haben. Durch heisse Salpetersäure wird es verharzt.

Ich hatte nicht Substanz genug, um die Dichtigkeit des Dampfes zu bestimmen und die Zersetzungsproducte dieses Kohlenwasserstoffes zu untersuchen.

Das Helenin ist diesen Untersuchungen zufolge ein festes ätherisches Oel, das sich dem Campher, dem amerikanischen Pfeffermünzöl, dem Fuselöl der Kartoffeln u. s. w. anreihet, welche man nach Dumas als Alkohole betrachten kann.

In Folgendem sind die Formeln der untersuchten Verbindungen nochmals zusammengestellt.

$C_{15} H_{20} O_2$ Helenin.
$C_{15} H_{18} Cl_2 O_2$ Chlorhelenin.
$C_{15} H_{20} O_{21} H_2 Cl_2$ Chlorwasserstoff-Helenin.
$C_{15} H_{18} Cl_2 O_2, H_2 Cl_2$ Chlorwasserst.-Chlorhelenin.
$C_{15} H_{18} (N_2 O_4) O_2$ Nitrohelenin.
$C_{15} H_{20} O_2 + SO_3$, aq. (?) Heleninschwefelsäure.
$C_{15} H_{16}$ Helenēn.

IV.
Ueber die Producte der Einwirkung der Salpetersäure auf das Aloeharz und ihre Anwendung in der Färberei.

Von

BOUTIN.

(Bericht des Hrn. Pelouze, Compt. rend. 10. 452.)

Wird das Aloeharz der Einwirkung der Salpetersäure unterworfen, so entstehen mehrere Producte, unter denen sich eine merkwürdige Säure befindet, deren chemische Untersuchung und Anwendung in der Färbekunst vorzüglich den Gegenstand dieser Abhandlung ausmachen.

Die Säure, von der wir sprechen wollen, wurde zuerst im Jahre 1808 von Braconnot angekündigt und mit dem Namen *Aloesäure* belegt. Der geschickte Chemiker von Nancy erhielt sie in Gestalt eines gelben nicht krystallisirbaren Pulvers von ausserordentlich bitterem Geschmack, wenig auflöslich in Wasser, dem es dennoch eine schöne blutrothe Farbe mittheilte. Mit Kali bildete es ein dunkelrothes Salz, welches mit der Heftigkeit des Schiesspulvers detonirt und einen starken Geruch nach Blausäure dabei entwickelt, während eine geringe Spur von Kohle ausgeschieden wird.

Hr. Braconnot zeigte ausserdem, dass unter den Producten der Einwirkung der Salpetersäure auf das Aloeharz sich Oxalsäure befände. Später beschäftigte sich Liebig mit demselben Gegenstande und fand, dass ausser den beiden angeführten Säuren sich noch eine dritte bilde, nämlich die Kohlenstickstoffsäure, wenn man die Einwirkung der Salpe-

säure in grossem Ueberschuss sehr lange Zeit auf das
scharz fortsetze. Er beschrieb einige der vorzüglichsten
genschaften der Aloesäure und bemerkte, dass die Seide,
nn sie mit einer wässerigen Auflösung der Säure gekocht
irde, eine sehr schöne purpurrothe Färbung annehme, welche
Einwirkung der Alkalien und der Säuren widerstehe, dass
lererseits die Wolle sehr schön schwarz und Leinwand rosa
ärbt werde; übrigens setzte Hr. Liebig seine Untersuchun-
ı nicht weiter fort.

Man sieht die Geschichte der Aloesäure bietet grosse
cken dar. Hr. Boutin suchte diese auszufüllen. Er er-
lt die Aloesäure durch ein ähnliches Verfahren, welches Hr.
aconnot befolgte; er betrachtet immer die gelbe Farbe der
esäure als ein Zeichen ihrer Unreinheit und empfiehlt, um
von den fremden Substanzen zu befreien, sie so lange mit
ssem Wasser zu waschen, bis sie eine schöne purpurrothe
:be angenommen habe. Man braucht sie darauf nur mit
li oder Natron zu verbinden, die Salze mehrmals krystalli-
en zu lassen, sie durch Chlorwasserstoffsäure zu zerlegen
l die Säure mit siedendem Wasser zu waschen. Hr. Bou-
ı nennt die Säure *Polychromsäure;* sie bietet durchaus keine
ystallisation dar, sie ist ein dunkelbraunrothes Pulver, ge-
:hlos, von ausserordentlich bitterem zusammenziehenden Ge-
ımack, in der Kälte ungefähr in dem 900fachen seines Ge-
chts an Wasser und im 70 bis 89fachen an Alkohol auflös-
h. Eine Temperatur von 3—400° zersetzt die Säure plötz-
h, sie schmilzt und detonirt schwach. Auf eine glühende
hle geworfen, erzeugt sie purpurrothe Dämpfe und Gasarten
n einem Cyangeruch, alle ihre Salze sind gefärbt und meist
löslich. Einige, und vorzüglich das Silbersalz detoniren bei
er Erhitzung.

Die unlöslichen oder wenig löslichen können leicht durch
ppelte Zersetzung aus dem Kalisalz dargestellt werden.

Liebig hat angegeben, dass das aloesaure Kali durch
kohol zerlegt werde, indem Salpeter und eine bittre gelbe
stanz daraus sich abscheide. Dieser Umstand rührt nach
n. Boutin davon her, dass Hr. Liebig ein unreines Salz
gewendet habe. Er hat den Versuch mit dem nach seiner
thode bereiteten wiederholt, ohne dass es eine Veränderung

erlitten hätte. Da Hr. Liebig sagt, dass er die reine Aloe-säure nicht habe erhalten können, so dürfen wir wohl annehmen, dass die Beobachtung des Hrn. Boutin die richtige ist. Was die Reinheit dieser Substanz betrifft, wie sie Hr. Boutin darstellt, so fügen wir hinzu, dass wir keinen Beweis für ihre vollständige Reinheit besitzen, da dieser Chemiker nicht ihre Elementarzusammensetzung und die ihrer Salze angegeben hat. Indessen da die Aloesäure und die aloesauren Salze immer dieselben physikalischen Eigenschaften zeigen, da sie ausserdem mit dem Kali ein gut krystallisirtes Salz bildet, in welchem man niemals eine fremde Substanz wahrnehmen konnte, so betrachten wir es als sehr wahrscheinlich, dass die Säure des Hrn. Boutin rein ist.

Die Analyse einer schönen Probe dieser Säure lieferte den Berichterstatter folgende Zahlen:

Kohlenstoff	40,0
Wasserstoff	1,1
Stickstoff	12,2
Sauerstoff	46,7.

Diess führt zu der Formel $C_{15} N_2 H_2 O_{13}$. Diese Analyse muss, um als vollständig genau betrachtet werden zu können, mit Sorgfalt wiederholt und durch die einiger aloesauren Salze bestätigt werden. Sie genügt indessen, um sie von der Indigosäure und der Kohlenstickstoffsäure, welche letztere namentlich grosse Aehnlichkeit mit ihr hat, zu unterscheiden. Eben so genügt sie, um sie nicht mit der Substanz zu verwechseln, welche Gerhardt kürzlich angegeben hat und die er durch die Einwirkung der Salpetersäure auf das Helenin erhielt und Nitrohelenin genannt hat.

Indem Wöhler die Kohlenstickstoffsäure durch ein ähnliches Mittel desoxydirte, durch welches man den blauen Indigo in weissen verwandelt, erhielt er dabei eine neue Säure, welche er Hämatinsalpetersäure genannt hat. Dieser geschickte Chemiker hat die Zusammensetzung derselben nicht angegeben. Die Eigenschaften der Heleninsalpetersäure *) weichen so wenig von denen der Aloesäure ab, dass es nichts Ueberraschendes haben würde, wenn beide Körper identisch wären, und die Unähnlichkeit, welche man bei beiden Körpern bemerkt, ist so unbedeutend, dass sie wohl auf einer Unreinheit der Hämatin-

*) Soll wahrscheinlich Hämatinsalpetersäure heissen. D. Red.

salpetersäure beruhen könnte. Dasselbe können wir noch sagen von der gelben bittern Substanz, welche Braconnot durch die Einwirkung der Salpetersäure auf die Harze des Gummi-Gutti's und der Myrrhe erhalten hat. Es scheint uns gleich möglich, dass die Aloesäure aus dem Indigo entstehe, durch Behandlung desselben mit Salpetersäure, und zwar nach der Bildung der Indigosäure und vor der Bildung der Kohlenstickstoffsäure; denn eines Theils verwandelt sich die Aloesäure in Kohlenstickstoffsäure und giebt dabei zugleich eine eigenthümliche Substanz, das *Cyanyl*, welches sich gleichfalls nach Hrn. Boutin unter den Zersetzungsproducten des Indigos durch Salpetersäure befindet. Wenn man andererseits von der Zusammensetzung der Indigosäure ausgeht, welche Hr. Dumas angegeben hat und der erwähnten Analyse der Aloesäure, so kann sich diese aus jener auf eine sehr einfache Weise bilden. Die Salpetersäure würde der Indigosäure 3 Aequivalente Wasserstoff entziehen und sie durch 1 Aequivalent salpetriger Säure NO_3 in der Aloesäure ersetzen.

Wie man auch diese Betrachtungen ansehen mag, welche wir hier aufgestellt haben, und zwar nur als Hypothese, so kann man doch annehmen, dass sich hier eine weite Erndte für neue Untersuchungen darbietet.

Unsere Kenntnisse, welche wir von den verschiedenen Substanzen besitzen, die aus der Einwirkung der Salpetersäure auf die organischen Verbindungen erzeugt werden, sind so unbedeutend, dass man durchaus nicht die Reaction durch eine chemische Gleichung erklären kann. — —

Wir haben erwähnt, dass Hr. Boutin die Bildung einer eigenthümlichen Substanz beobachtet hat, welche zu gleicher Zeit mit der Kohlenstickstoffsäure entsteht. Sie ist von dem Verfasser, der sie Cyanyl nennt, kaum untersucht, und er beschränkt sich allein auf die Beschreibung einiger physikalischen Eigenschaften. Das Cyanyl ist eine farblose Flüssigkeit von einem ungemein starken und durchdringenden Geruch, welcher ausserordentlich dem der Blausäure oder des Cyans ähnelt. Sie ist unlöslich in Wasser, schwerer als dieses und in geringen Quantitäten giftig; es ist flüchtig, lässt sich unzersetzt destilliren bei einer, wie es scheint, sehr hohen Temperatur.

Hr. Boutin hat die interessante Beobachtung gemacht,

dass die Wolle, und namentlich die Seide, sich mit Leichtigkeit durch die Aloesäure färben und durch diese sehr verschiedene Farben annehmen können. Nach ihm sind diese Nüancen beständiger als die, welche mit den organischen, gewöhnlich angewendeten Farbestoffen erhalten werden. Da die Aloesäure sehr leicht bereitet werden kann, ihr Färbe-Vermögen in kleiner Quantität ausserordentlich gross ist, so glaubt er, dass die Färbekunst sich dieser Säure mit wesentlichem Vortheil wird bedienen können. Die Zeit wird entscheiden, ob die Hoffnungen des Hrn. Boutin gegründet sind. In jedem Fall sind seine Resultate merkwürdig und verdienen in hohem Grade die Aufmerksamkeit der Färber.

Beitzt man die Seide mit einer Auflösung von essigsaurem Kupferoxyd bei einer Temperatur von 70 — 80°, wäscht sie sodann in ammoniakalischem Wasser und bringt sie in ein Bad von Aloesäure bei derselben Temperatur und avirirt sie zuletzt mit Essig, so erhält man mehr oder weniger tiefe *Holzfarben*.

Corinthenfarben bilden sich, wenn man die Seide in verdünnte Weinsteinsäure oder Citronensäure von 40° taucht, sie sodann in ein mehr oder weniger tiefes Bad von Aloesäure von 50 — 60° bringt.

Rosafarbe erhält man auf dieselbe Weise, nur muss die Aloesäureauflösung sehr verdünnt sein und ein wenig Alaun enthalten.

Die violetten Farben verdienen eine besondere Aufmerksamkeit, denn man weiss, wie selten organische Substanzen sind, die sie hervorbringen können. Hr. Boutin erhält sie, wenn er dem Aloesäurebade Ammoniak und Essigsäure hinzufügt. Die Farbe wird ein schönes Violet, wenn die Seide bei 50 — 60° gefärbt wird. Für die Seide muss das Bad ein wenig Säureüberschuss enthalten, bei der Wolle ist das Umgekehrte der Fall, bei dieser muss das Ammoniak vorherrschen.

Die blaue Farbe erzeugt sich, wenn dem Aloesäurebade Zinnchlorür und Weinstein zugesetzt werden. Anfangs ist das Bad violet; man setzt dann eine Auflösung des Zinnchlorürs und der Weinsteinsäure hinzu, eine kleine Quantität von Ammoniak genügt, es in Blau zu verwandeln. Taucht man Seide hinein, so färbt sich diese mit einem sehr beständigen Blau.

Phantasiefarben, Avanturinfarben und einige andere wer-

den durch mehr oder weniger ähnliche Proceduren erzeugt. *Grün* erhält man, wenn man die mit Kohlenstickstoffsäure gelbgefärbte Seide durch das blaue Bad gehen lässt.

In Bezug auf die Anwendung der Aloesäure zum Färben verweisen wir noch auf die frühern Versuche von Elsner (*d. J. Bd. XII, S. 289*) und von Leuchs (Erdm. *Journ. f. techn. und ökon. Chemie. Bd. 17, S. 419.*) D. Red.

V.
Ueber die freie unterschweflige Säure.

Von
LANGLOIS,
Prof. der Chemie zu Strassburg. *)

(*Compt. rend. T. X, p. 461.*)

Seit den Untersuchungen von Herschel und Gay-Lussac über die unterschweflige Säure und ihre Verbindungen, ist, so viel ich weiss, nichts über diesen Gegenstand bekannt gemacht worden. Diese Gelehrten haben versucht, die Säure zu isoliren, indem sie den unterschwefligsauren Strontian durch starke Säuren zerlegten. Herschel wendete Schwefelsäure an und Gay-Lussac bediente sich der Chlorwasserstoffsäure, welche er in absolutem Alkohol auflöste. Welches Verfahren aber auch angewendet worden war, so war die Existenz der Säure nur eine vorübergehende, sie verwandelte sich sofort in schweflige Säure und in Schwefel; ausserdem war sie nicht rein. Diese Untersuchungen bewiesen indessen, dass die Säure

---

*) Hr. Langlois begleitet seine Abhandlung mit einem Schreiben, worin es heisst: Diese Denkschrift ist bestimmt, um die Mittel kennen zu lehren, deren ich mich bedient habe, um die unterschweflige Säure zu isoliren. Am 10. März kündigte ich diese Entdeckung mündlich in der naturforschenden Gesellschaft zu Strassburg an. Ein Mitglied derselben, Hr. Oppermann, theilte diess dem Hrn. Persoz mit, welcher mir am andern Tage sagte, dass er zu demselben Resultate, wiewohl auf einem anderen Wege, gelangt sei. Ich werde aus diesem Grunde meine Versuche etwas weitläufiger beschreiben, als sonst der Fall gewesen wäre.

existiren könne, und dass man, wenn man das Verfahren änderte, ohne Zweifel dahin gelangen würde, sie im freien Zustande zu erhalten. Die Untersuchung der Eigenschaften des unterschwefligsauren Kali's hat mich auf diese Entdeckung geführt. Das Salz wurde auf die gewöhnliche Weise bereitet, indem ich Schwefel auf eine Auflösung von zweifach-schwefligsaurem Kali einwirken liess. Seine physikalischen Eigenschaften sind nicht die, welche ihm der englische Chemiker und die übrigen Schriftsteller zuschreiben. Die Krystallform ist prismatisch, es ist nicht zerfliesslich und röthet das Lacmuspapier. Wird es in Wasser gelöst und der Einwirkung starker Säuren ausgesetzt, so erleidet es keine Veränderung; schüttet man in diese Auflösung einen Ueberschuss von Schwefelsäure und überlässt sie jetzt mehrere Tage sich selbst, so verliert sie nicht im geringsten ihre Durchsichtigkeit. Bemerkenswerth ist, dass die Mutterlauge, aus der die Krystalle angeschossen sind, durch die Säuren und auch durch die Dämpfe der schwefligen Säure einen Niederschlag von Schwefel giebt. Es scheint also, dass die Kraft, welche die Krystalle hervorbringt, die Constitution des Salzes verändert, da die Krystalle andere Eigenschaften haben, als die Flüssigkeit, aus denen sie entstanden sind. Diese Beobachtungen brachten mich natürlich darauf, einige Versuche anzustellen, um die Säure aus dem krystallisirten Kalisalze zu isoliren. Anfangs wendete ich die Weinsteinsäure an und erhielt gleich einen Niederschlag von Weinstein, ohne dass ein Zeichen der Zersetzung der Säure wahrgenommen worden wäre. Ich hätte dabei stehen bleiben können, indessen zog ich es vor, mich der Ueberchlorsäure zu bedienen, welche mit dem Kali ein noch unlöslicheres Salz bildet, als die Weinsteinsäure. Das unterschwefligsaure Kali wurde in kaltem Wasser gelöst und darauf die Auflösung der Ueberchlorsäure in kleinen Portionen zugesetzt. Das überchlorsaure Kali fällt sogleich zu Boden, während die Flüssigkeit klar bleibt. Mit wenig Aufmerksamkeit trifft man sehr leicht den Punct, wo weder freie Ueberchlorsäure, noch unterschwefligsaures Kali sich darin befindet, sondern nur reine unterschweflige Säure. Die Flüssigkeit wird von dem überchlorsauren Kali abfiltrirt.

Die Concentration der Säure kann nur bei einer sehr gelinden Hitze geschehen; wird eine zu hohe Temperatur ange-

wendet, so zerlegt sie sich augenblicklich. Um diesem zuvorzukommen, ist es am besten, sie im luftleeren Raume über Schwefelsäure zu concentriren.

Die so erhaltene Säure ist eine farblose Flüssigkeit, von fast syrupartiger Consistenz. Es tritt ein Augenblick ein, wo ihre Dichtigkeit nicht mehr zunehmen kann, ohne dass sie theilweise zersetzt wird; ihr Geschmack ist ausserordentlich sauer und bitter, scheint aber nicht sehr ätzend zu sein.

Der Luft ausgesetzt, zieht sie Feuchtigkeit an, in eine kleine Glasröhre gebracht und erhitzt, zerlegt sie sich bei 80°, es bildet sich schweflige Säure, und Schwefel wird abgesetzt. Sie trübt weder Strontianerde- noch Kalkerde-Salze; der Niederschlag, welcher sich in einer Barytauflösung bildet, verschwindet, wenn man destillirtes Wasser hinzufügt oder einige Tropfen Salpetersäure. In den Auflösungen der Salze des Eisens, des Zinks und des Kupfers wird keine Reaction hervorgebracht, die Bleisalze erzeugen einen weissen Niederschlag, welcher in der Wärme schwarz wird. In der Auflösung des salpetersauren Silberoxydes wird zuerst ein gelblichweisser Niederschlag erzeugt, welcher augenblicklich schwarz wird, indem sich Schwefelsilber bildet. Die Salze des Quecksilbers und des Platins werden gleichfalls schwarz gefällt. Man sieht, die Säure wirkt auf die verschiedenen Salze auf dieselbe Weise ein wie ihr Kalisalz.

Die Salpetersäure reagirt augenblicklich auf die concentrirte freie Säure, es bildet sich Stickstoffoxyd, Schwefel setzt sich ab und die Flüssigkeit enthält Schwefelsäure. Die Einwirkung der Chlorsäure ist nicht weniger bemerkenswerth als die der Salpetersäure. Die Zersetzung beider Säuren findet augenblicklich statt, und zwar ausserordentlich tumultuarisch. Schwefel wird frei, wie auch Chlor und Schwefelsäure erzeugt sich. Die Erscheinung ist ähnlich als wenn man einige Tropfen Chlorsäure in Alkohol oder Aether fallen lässt, nur dass in dem letzteren Fall sich der im Ueberschuss vorhandene entzündliche Körper entzündet. Die Chlorsäure, deren Einwirkung auf die unterschweflige Säure so lebhaft ist, wirkt nicht im geringsten auf das unterschwefligsaure Kali ein.

Die Anwendung der Ueberchlorsäure, um die schweflige Säure abzuscheiden, musste die Vermuthung erregen, dass beide

Säuren mit einander in Berührung stehen können, ohne sich z
zerstören. In der That wirkt die Ueberchlorsäure, wenn sie
mit unterschwefliger Säure gemengt wird, durchaus nicht auf
diese ein. Die Schwefelsäure scheint die Zersetzung dadurch
hervorzurufen, dass sie eine Temperaturerhöhung bewirkt. Die
Chlorwasserstoffsäure übt keine Einwirkung auf sie aus.

Ich habe keine Versuche angestellt, um die Zusammensetzung der Säure direct zu bestimmen. Meine Untersuchungen in dieser Hinsicht haben sich nur auf das unterschwefligsaure Kali beschränkt. Ich bin fast gewiss, dass Schwefel und Sauerstoff sich in den Proportionen darin finden, wie sie von Gay-Lussac angegeben worden sind. Das unterschwefligsaure Kali lässt beim Erhitzen auf einem Platinblech oder in einer Glasröhre Schwefel entweichen, der Rückstund besteht völlig aus neutralem schwefelsauren Kali, ohne im geringsten Schwefel oder Kali im Ueberschuss zu enthalten. Diese Thatsache kann nicht anders erklärt werden, als wenn man das Salz betrachtet als bestehend aus 1 At. Kali und 3 At. unterschwefliger Säure. Die Hitze zerstört 2 At. Säure, deren Sauerstoff auf das nicht zersetzte Atom der Säure übergehen würde, um mit dem Kali schwefelsaures Kali zu bilden.

VI.

Ueber das Krystallisationssystem des Eisenapatits.

Von

A. BREITHAUPT.

Durch die Güte des Hrn. Oberbergraths Fuchs bin ich in den Besitz einiger Bröckchen des von ihm bestimmten „*Eisenapatit*" gekommen. Ich erlaube mir zu der *Bd. 18. S. 50 dieses Journals* gegebenen Beschreibung Folgendes zu bemerken. Sehr richtig sagt jener geistreiche und für Beobachtung reich begabte Naturforscher, dass weder bei dem Triplit noch bei dem neuen Mineral alle drei Spaltungsrichtungen, die basische, brachydiagonale und makrodiagonale, vorkämen; die letzte nämlich fehlt sowohl bei den genannten zwei Körpern, wie b Triphylin und Hetepozit, während die brachydiagonale und d basische wohl zu erkennen sind. Die genannten vier Miner

lien gehören, nach allen Merkmalen zu urtheilen, einem und demselben Genus an (welches ich so eben in der systematischen Nomenclatur meines Handbuchs der Mineralogie, von φυλετεύω, ich mache zum Zunftgenossen, *Phyletites* genannt habe und abdrucken lasse), wovon die Spaltbarkeit zuerst richtig durch Hrn. Oberbergrath Fuchs bei Gelegenheit seines Triphylin bestimmt worden ist, nämlich brachydiagonal deutlich, basisch weniger deutlich, primär-prismatisch undeutlich bis Spuren. Den Winkel des letztern giebt Hr. Fuchs 132°. Ich habe alle die genannten Dinge äusserst mühsam am Reflexions-Goniometer mit dem Bilde der Sonne zu messen versucht. Freilich ist diese Messung immer nur eine approximative; allein ich kenne keine andere Methode, um denn doch ein etwas brauchbares Resultat zu erhalten.

Der Triphylin (*Phyletites spathosus*) gab 131¼°, bei dem Hetepozit (*Phyletites violaceus*) war nur auszumitteln, dass Basis und Brachydiagonale wirklich 90° hätten. Der Triplit (*Phyletites dimericus*) gab ein Prisma von 130° und der Eisenapatit (*Phyletites ferrosus*) 129¼°. Ich muss ausdrücklich bemerken, dass der Fehler leicht bis 2 Grad betragen kann. Die hier gegebenen Resultate sind jedoch Mittel aus mehreren Beobachtungen. Und selbst wenn ich einen doppelt grossen Fehler von 4 Grad zugestehen wollte, so würde doch immer fest stehen, dass die Prismen keine hexagonale sein können, sondern rhombische sein müssen, wie diess denn auch der Werth der vorkommenden Spaltungsrichtungen nicht anders erwarten lässt.

Es bleibt zu wünschen, dass für den Eisenapatit ein anderer nicht wohl zu entbehrender populärer Name in Vorschlag gekommen wäre, damit jeder durch den Namen selbst veranlassten falschen Beurtheilung vorgebeugt werde. Noch möchte ich annehmen, dass Triplit und Eisenapatit zweierlei Specien seien, wie denn schon das Verhältniss an Eisen- und Mangan-Oxydul sehr abweicht. Das specifische Gewicht des Triplits fand ich in ausgezeichnet reinen lebhaft glänzenden und an den Kanten durchscheinenden Bröckchen höchstens 3,838, das des Eisenapatits wenigstens 3,964. Uebrigens ist es höchst merkwürdig, dass die chemische Zusammensetzung des letzteren dasselbe Schema als der Apatit hat, und diess dürfte eine

Heteromorphie der gleichartigen phosphorsauren Verbindungen beweisen. Bei so bewandten Umständen möchte aber auch zweifelsohne im Triphylin Fluor oder Chlor mit vorkommen.

VII.

Beraunit,
ein neues Glied der Phyllit-Ordnung.

Von
AUGUST BREITHAUPT.

Durch die Bestimmung des Eisenapatits wurde ich zugleich auf ein anderes phosphorsaures Eisen gewiesen, von welchem ich ganz kürzlich eine bessere Partie acquirirt habe, als die früheren in der bergacademischen Sammlung befindlich gewesenen. Dieses Mineral kommt zu Hrbek bei Beraun in Böhmen vor, und ganz wie der bekannte Kakoxen, ja zum Theil mit demselben und zwar als jüngeres Gebilde auf diesem aufsitzend, in Klüften eines kieselreichen dichten Brauneisensteins, der im Uebergangsgebirge lagert. Nach dem Fundorte wählte ich die obige populäre Benennung. Der Beraunit hat die nächste Aehnlichkeit mit Kobaltblüthe und Vivianit.

1. Mineralogische Charaktere.

Perlmutterglanz auf der vollkommensten Spaltungsfläche, übrigens Glasglanz.

Farbe dunkel hyacinthroth, der Sonne ausgesetzt dunkelt die Farbe bis röthlichbraun. Strich ochergelb mit einer Neigung in's Röthlichbraune.

In dünnen Blättchen bis halbdurchsichtig von schön hyacinthrother Farbe.

Die Gestalt ist eine krystallische Ausfüllung von schmalen Klüften, ohne deutliche Krystallisation. Eine Spaltungsrichtung ist vollkommen, eine zweite jene rechtwinklig schneidend, unvollkommen, also jedenfalls in das *rhombische Krystallisationssystem* gehörig. Meist strahlige Partien, zum Theil untereinander, zum Theil büschelförmig auseinander laufend, wie bei Kobaltblüthe.

Nicht sonderlich spröde.

Härte 2 bis 3, d. i. zwischen Gips und Glimmer.
Gewicht = 2,878.

2. Chemische Charaktere.

Schon vor längerer Zeit hatte ich mich mittelst des Löthrohrs davon überzeugt, dass das Mineral hauptsächlich aus phosphorsaurem Eisen bestehe. Die jüngst erhaltene Partie desselben gestattete mir zum ersten Male eine mineralogische Untersuchung und die Bröckchen davon übergab ich Hrn. G. P. Plattner, der die Güte hatte sie zu untersuchen und mir Folgendes mittheilt: „Im Glaskölbchen giebt der Beraunit ziemlich viel Wasser aus. In der Pincette der Löthrohrflamme ausgesetzt schmilzt er und färbt die äussere Flamme intensiv blaulich-grün. In Hydrochlorsäure löst er sich bis auf eine Spur, wahrscheinlich von Kieselerde, leicht auf. Wird die mit Wasser verdünnte saure Auflösung mit verschiedenen Reagentien geprüft, so erhält man als Resultat, dass sich das Eisen als *Oxyd*, und zwar völlig frei von Oxydul, in dem Minerale befindet. Es besteht demnach der Beraunit, wie Sie auch schon vermutheten, aus *phosphorsaurem Eisenoxydhydrat.*"

VIII.
Xanthokon,
ein neues Glied der Ordnung der Blenden.

Von
AUGUST BREITHAUPT.

Da das Mineral durch die gelbe Farbe seines Strichpulvers ausgezeichnet erscheint, so erhielt es von ξανθός hochgelb und κόνις Staub, Pulver, den obigen Namen.

a. Mineralogische Charaktere.

Demantglanz.

In der Masse dunkel cochenillroth bis fast nelkenbraun, in den zartesten Krystallen bis pomeranzengelb. Strich lebhaft glänzend und dunkel pomeranzengelb, wenig in's Gelblichbraune fallend.

An den Kanten durchscheinend, in Kryställchen bis fast

halbdurchsichtig und dann von lichterer pomeranzengelber Farbe als im Striche. *)

Nierenförmige Gestalten, die im Innern aus krystallinisch-körnigen Stücken bestehen, auch wohl höchst zarte Drusen haben, im Aeussern aber in meist nur mikroskopische Krystalle ausgehen, welche entweder und sehr wahrscheinlich Combinationen eines rhombischen Prisma mit einem Hemidoma zur Brachydiagonale, oder spitze Rhomboëder sind. Spaltbar, wenig deutlich, in noch zu bestimmenden Richtungen. Bruch zwischen uneben und muschlig.

Milde.

Härte 2 bis 3. (Gips bis Glimmer.)

Specifisches Gewicht 4,112 bis 4,159. (3 Beobacht.)

Hiernach steht der Xanthokon dem Realgar am nächsten, doch zeigt er auch in den Krystallpartien grosse Aehnlichkeit mit dem pomeranzengelben Schwefel, welchen die Sicilianer *Solfo grasso* nennen.

b. Chemische Charaktere.

Die chemische Beschaffenheit bestätigt jene erste Aehnlichkeit, denn das Mineral ist so leichtflüssig, dass es schon in der Flamme eines Lichtes schmilzt und dabei Dämpfe entwickelt, die nach schwefliger Säure und nach Arsen riechen. Hr. C. F. Plattner hatte die Güte, folgende Untersuchungen damit vorzunehmen. In einer an einem Ende verschlossenen Glasröhre über der Spiritusflamme erhitzt, schmolz ein ganzes Korn sogleich und sublimirte weisse arsenige Säure und rothes Schwefelarsen. Beim Zublasen mit dem Löthrohre war jedoch der Körper, nach jener Sublimation, strengflüssiger. Mittelst mehrerer angewendeter Reagentien konnten keine anderen Bestandtheile ausgemittelt werden, als: Schwefel, Arsen und Silber; denn von Eisen war eine kaum merkliche Spur vorhanden. Die Silberprobe ergab 59,1 % Silber. Da nun in der Arsensilberblende über 64 % Silber enthalten sind, so muss in dem Xanthokon ein anderes Mischungsverhältniss der genannten 3 Be-

---

*) Beim Eugenglanz zeigt sich ein ähnliches Verhalten, denn während er rothe Durchscheinenheit besitzt, giebt er einen schwarzen Strich.

standtheile existiren und wahrscheinlich ist mehr Schwefel darin enthalten. Jedenfalls ist er ein die Arsensilberblende und das Realgar besser verbindendes Glied in der Reihe der Blenden. Es dürfte schwer werden, eine zu einer quantitativen Analyse nöthige Menge zu erhalten.

c. Vorkommen.

Diese neue Species nahm ich auf einer alten Erzstufe unserer bergacademischen Sammlung wahr. Es bricht Arsensilberblende in Krystallen bei, die zum Theil auf dem Xanthokon aufsitzen, der mithin das ältere Gebilde sein muss. Das Stück ist im Jahre 1797 auf der Grube Himmelsfürst, bei Erbisdorf unweit Freiberg, vorgekommen.

IX.

Ueber das Verhalten des Asparagins unter hohem Drucke.

Von

O. L. ERDMANN.

Bekanntlich haben Boutron-Charlard und Pelouze *) die merkwürdige Thatsache beobachtet, dass das in destillirtem Wasser aufgelöste Asparagin unter dem Drucke von 2 — 3 Atmosphären sich in asparaginsaures Ammoniak verwandelt. Sie geben über das bei dem Versuche angewandte Verfahren blos an, dass sie sich dabei einer an beiden Enden vor der Lampe zugeschmolzenen Glasröhre bedienten, welche *nach dem Erkalten* geöffnet wurde. Hieraus geht hervor, dass der Versuch unter Anwendung höherer Temperatur angestellt wurde. Indessen ist die Erfahrung von Pelouze und Boutron-Charlard in mehrere Lehrbücher ohne Erwähnung des letztern Umstandes übergegangen und es scheint, dass man die beobachtete Umwandlung weniger für eine Wirkung der bei dem Versuche angewandten höheren Temperatur als vielmehr des mechanischen Druckes, welchem die Verbindung ausgesetzt wurde, zu halten geneigt ist. Ich hielt es deshalb nicht für überflüssig, die

---

*) *Ann. de Chimie LII. 101.*

Wirkung des Druckes auf das in Wasser aufgelöste Aspai
bei gewöhnlicher Temperatur zu prüfen. Ich bediente
dabei eines von Oertling nach Oersted's Angabe gefe
ten Compressionsapparates, welcher die Anwendung eines D
kes von mehr als 30 Atmosphären gestattete. Auflösungen
Asparagin in Wasser von verschiedener Concentration wu
in Glasröhren gebracht, die an dem einen Ende verschlo
am andern offen waren, sodann mit dem offenen Ende in
Gefäss mit Quecksilber eingetaucht, dieses in das mit W
angefüllte Compressionsgefäss gesetzt und darauf so l
Wasser in letzteres eingepresst, bis der zugleich mit ei
schlossene Druckmesser einen Druck von 30 Atmosphären
zeigte. Diesem Drucke blieben die eingeschlossenen Ri
mehrere Stunden lang ausgesetzt. Nach Oeffnung des Appa
und Herausnehmen der Röhren fand sich das Asparagin v
unverändert, die Auflösung fällte Silber- und Bleisalze nicht,
wickelte in der Kälte, mit Kali zusammengebracht, kein
moniak und lieferte beim Verdunsten Krystalle von Aspa
mit allen seinen gewöhnlichen Eigenschaften. Hiernach sc
die Umwandlung des Asparagins in asparaginsaures Amm
blos eine Wirkung der Wärme und nicht des Druckes zu
Ich habe bei dieser Gelegenheit auch einige Versuche
den Einfluss des Druckes auf andere Körper angestellt,
che leicht metamerischen Umwandlungen unterworfen sind
mit andern Körpern eine gleiche Zusammensetzung bes
Ich prüfte in dieser Beziehung cyansaures Ammoniak, I
stoff, Traubenzucker, Rohrzucker, Stärke, Weinsäure und T
bensäure; allein keine dieser Substanzen erlitt unter dem D
von 20—30 Atmosphären bei gewöhnlicher Temperatur ii
eine bemerkbare Veränderung.

X.

Auffindung des Arseniks.

Hr. Persoz hat gefunden, dass das Arsenik, gleic
ob es in einem Mineral oder einer organischen Substanz
halten ist, sehr leicht aufgefunden und abgeschieden w

…an, wenn man es in ein arseniksaures Salz verwandelt und diess wiederum in arsenige Säure, sowohl durch schweflige Säure als durch Salmiak. Die arsenige Säure wird sehr leicht durch Schwefelwasserstoff in Schwefelarsenik umgewandelt.

(Compt. rend. X. 499.)

XI.

Stickstoffverbindungen des Naphthalins.

Hr. Laurent hat gefunden, dass das Naphthalin mit der Salpetersäure fünf verschiedene Verbindungen hervorbringen kann, von denen vier so zusammengesetzt sind, dass man durch Hinzufügen der Elemente des Wassers die des Naphthalins und der Salpetersäure erhält. Sie sind alle krystallisirbar, neutral, mehr oder weniger löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser, und besitzen unter einander die grösste Aehnlichkeit.

(Compt. rend. X. 464.)

XII.

Ueber die Krystallform des Antimons.

(Briefliche Mittheilung des Hrn. Dr. Elsner.)

— Eben so habe ich durch vorsichtiges Umschmelzen und Krystallisiren recht deutliche Krystalle von Antimon erhalten, die sich als deutliche Rhomboëder zu erkennen gaben. Hauy hielt bekanntlich die Krystallform des Antimons für ein Octaëder, Marx für ein Rhomboëder. Letztere Ansicht ist die richtige. Besieht man die Krystalle nicht genau, so erscheinen sie als Rhombenoctaëder, bei genauer Betrachtung aber findet man, dass sie gesetzmässige Aggregate von einzelnen Rhomboëdern darstellen.

XIII.

Literarische Nachweisungen.

Repertor. f. d. Pharmacie. 2. R. Bd. 19. 2.

Ueber einige seltene Bestandtheile in Mineralwässern. Von A. Buchner sen.

Untersuchung der Clevener Trauben, bes. in Bezug auf ihr Arom. Von Zenneck.

Physiologisch-chemische Abhandlung über das Smegma praeputii. V. Carl Stickel.

Annalen der Chemie und Pharmacie, von Liebig und Wöhler. Februar.

Bemerkungen zu den Abhandlungen v. Dumas, Pelouze, Millon über die Chloressigsäure und den Kohlenwasserstoff aus d. essigsauren Salzen u. s. w. Von J. Liebig.

Kuhlmann, über Aetherbildung (Fortsetzung).

Notiz über ein krystallinisches Product der Zersetzung des äther. schen Senföles.

Literatur.

Torfbüchlein, oder Eigenschaften, Gewinnung und Benutzung d. Torfs. Von F. G. Wieck. Chemnitz, Exped. d. Gewerbblattes f. Sachsen. 8. 56 S. Mit Zeichnungen. 9 ggr.

Die Beleuchtung mit Gas aus Stein- und Braunkohlen, Torf, Oel, Fett, Harzen etc. Mit vorgängigen Untersuchungen über den Geh. dieser Brennmaterialien an Wasser- und Kohlenstoff, ihr Leuchtvermögen und ihre fabrikökonomische Anwendung, nebst statist. Angaben über die Gewinnung derselben etc. und einer Beurtheilung der neu vorgeschlagenen Verfahrungsweisen bei der Gasbereitung. Von Pelouze dem Vater, Dir. der Gasanstalt der engl. Comp. Manby Wilson zu Paris, und Pelouze dem Sohne, Prof. der Chemie zu Paris. Uebersetzt von Bruhn. 1—4 Heft, mit 24 Tafeln. Chemnitz, Exp. d. Gewerbblattes für Sachsen. 1839. 8. 2⅔ Thlr.

XIV.

Ueber die Galle.

Von

BERZELIUS.

(Im Auszuge aus dessen Lehrb. d. Chemie. Bd. IX, p. 247.)

Nachdem wir auf diese Weise, sagt der Verf. mit Beziehung auf Demarcay's Untersuchungen über die Galle (*d. J. 15, 193*), innerhalb eines Zeitraums von mehr als 30 Jahren hinsichtlich des Hauptbegriffs von der Natur der Galle in einem Zirkel gegangen sind, freilich nicht ohne bedeutende Vermehrung unserer Kenntnisse, stehen wir wieder auf demselben Punct, und ungeachtet aller der Erfahrungen, die wir durch die angeführten Arbeiten gewonnen haben, wäre es doch nicht möglich, ohne neue Untersuchungen einen nur einigermaassen richtigen Begriff von der Zusammensetzung der Galle zu geben. Ich werde sie nun abhandeln nach den Untersuchungen, die ich neuerlich in dieser Absicht mit der Ochsengalle angestellt habe.

Wie erwähnt wurde, kann die Analyse der Galle auf zweierlei Art geschehen, nämlich durch Schwefelsäure oder durch Bleisalze; allein sie muss, damit so viel wie möglich Metamorphosen vermieden werden, mit andern, als den bis jetzt angewandten Vorsichtsmaassregeln angestellt werden.

1. Analyse der Galle durch Schwefelsäure. Die Ochsengalle wird im Wasserbade oder im leeren Raum über Schwefelsäure verdunstet, indem zuletzt die Temperatur in dem leeren Raume auf + 100° bis + 110° steigen muss, damit die Masse so trocken wird, dass sie zu Pulver gerieben werden kann. Dann wird sie mit wasserfreiem Aether übergossen. Ist der Aether wasserhaltig, so nimmt die Galle das Wasser auf und fliesst zusammen. Der Aether zieht alles Fett aus, welches nicht mit Alkali zu Seife verbunden ist. Das mit Aether zwei bis drei Mal digerirte Pulver wird darauf in wasserfreiem Alkohol aufgelöst, welcher Schleim, Kochsalz und andere in Alkohol

unlösliche Salze und Thierstoffe zurücklässt, dagegen eine V
bindung des bittren Bestandtheils der Galle mit Alkali, ölsau
und margarinsaures Alkali, den Farbstoff der Galle in ei
ähnlichen Verbindung, u. s. w., auflöst. Die erhaltene Lös
wird filtrirt und das Ungelöste zuerst mit wasserfreiem Alk
gewaschen, der dann der filtrirten Lösung zugefügt wird,
darauf mit Alkohol von 0,85, welcher gewisse Stoffe da
auflöst und der für sich genommen wird. Die Lösung in w
serfreiem Alkohol wird nun in kleinen Portionen und u
Umschütteln mit einer Lösung von Chlorbaryum in Wasser v
mischt, so lange noch ein dunkelgrüner Niederschlag gebi
wird, den man abfiltrirt und mit Alkohol, der jedoch nicht w
serfrei zu sein braucht, abwäscht. Zu der filtrirten Lös
tropft man dann Barytwasser. Der Niederschlag, welcher
durch gebildet wird, ist anfänglich dunkelgrau, färbt sich
nach einigen Augenblicken grün. Das Barytwasser wird
lange zugesetzt, als die Lösung noch dadurch getrübt w
Der Niederschlag wird bald nicht mehr grün, sondern
braungelb und zuletzt nur gelblich, worauf die Lösung
Farbe grösstentheils verloren hat und sich nur noch in's G
zieht. Der Niederschlag wird abfiltrirt und mit Alkohol
0,84 ausgewaschen.

Der erste Niederschlag mit Chlorbaryum enthält den S
welcher der Galle ihre grüne Farbe giebt, verbunden mit
ryterde. Ich nenne ihn *Biliverdin* (von *bilis* Galle und
dire grün werden). Der andere, oder der Niederschlag
Barytwasser, enthält neben dem Biliverdin einen rothgelben F
bestoff, welchen ich *Bilifulvin* (von *bilis* Galle und *fu*
rothgelb) nenne, einen extractähnlichen Stoff und einen eig
thümlichen, stickstoffhaltigen Thierstoff, auf welche ich w
unten zurückkommen werde.

Die spirituöse Flüssigkeit enthält nun freie Baryterde,
mit Kohlensäuregas ausgefällt wird, wobei die gefällte koh
saure Baryterde noch ein wenig von der Farbe der Flüs
keit mitnimmt. Die Flüssigkeit wird filtrirt und zur Troc
verdunstet, was man im luftleeren Raume beendet, so dass
Masse so trocken wird, dass sie springt und hart wird. D
wird sie wieder in wasserfreiem Alkohol aufgelöst, wel
neu gebildetes Kochsalz und Chlorbaryum zurücklässt.

Lösung wird filtrirt und darauf mit Schwefelsäure, vorher mit der Hälfte ihres Gewichts Wasser und darauf mit Alkohol verdünnt, vermischt. Die Säure wird in kleinen Mengen nach einander zugesetzt, so lange sie noch eine in der Flüssigkeit aufgelöste Basis (Natron, Baryterde, Ammoniak als schwefelsaures Salz) fällt. Wenn in der geklärten Flüssigkeit ein paar Tropfen Säure keine Trübung oder keinen Absatz auf der inneren Seite des Glases nach ein paar Stunden mehr bewirken, wird die Flüssigkeit von dem gefällten Salze abfiltrirt, dieses mit wasserfreiem Alkohol abgewaschen, das Durchgegangene in eine Retorte gebracht, mit frisch gefälltem, wohl ausgewaschenem und noch feuchtem kohlensauren Bleioxyd vermischt, und, nach Anfügung einer tubulirten Retorte, deren Tubulus nicht vollkommen verschlossen wird, destillirt. Das kohlensaure Bleioxyd verbindet sich mit der Schwefelsäure, zum Theil auch mit den fetten Säuren. Wenn der Alkohol grösstentheils übergegangen ist, wird die Destillation unterbrochen. Die blassgelbe Flüssigkeit wird von dem Bleiniederschlag abfiltrirt. Sie enthält jetzt Bleioxyd aufgelöst, welches mit Schwefelwasserstoff gefällt wird. Das gefällte Schwefelblei wird abfiltrirt, mit Alkohol gewaschen und die Flüssigkeit darauf im Wasserbade zur Trockne verdunstet.

Man bekommt nun eine gelbliche, klare, in trockner Gestalt gesprungene Masse, die am besten im luftleeren Raume bis + 100° bis + 110° erhitzt wird, wobei sie unter Aufblähen ihr rückständiges Wasser verliert und dann eine weisse, blasige und aufgeschwollene Masse zurücklässt, die man schnell pulverisirt und mit ein wenig wasserfreiem Aether behandelt, der in kleinen Portionen zu wiederholten Malen aufgegossen und nach eine Weile fortgesetzter Einwirkung wieder abgegossen wird. Der Aether zieht jetzt die freigemachten fetten Säuren aus und ein wenig von einem Bestandtheile in der Masse, dessen weiter unten näher erwähnt ist. Das zurückgebliebene Pulver wird im leeren Raume über Schwefelsäure von anhängendem Aether befreit, worauf es den bittren elektronegativen Bestandtheil der Galle darstellt, so rein, wie er erhalten werden kann. Dieser Bestandtheil ist es, welchen ich in meiner älteren Analyse Gallenstoff nannte, der aber damals zugleich Baryterde enthielt.

Er hat folgende Eigenschaften: Er ist geruchlos, schmeckt bitter wie Galle, kann bedeutend über + 100° erhitzt werden, ohne andere Veränderungen zu zeigen, als ein wenig Aufblähen, wenn etwas Wasser darin zurückgeblieben ist. Bei stärkerer Erhitzung wird er braun, bläht sich auf, wird halbflüssig, entzündet sich und brennt mit russender, harzähnlicher Flamme, wobei eine aufgeschwollene Kohle zurückbleibt, die dann ohne Rückstand verbrennt. Bei der trocknen Destillation liefert er ammoniakalische Producte. In der Luft zieht er Feuchtigkeit an und backt zusammen, ohne zu zerfliessen. In Wasser und Alkohol löst er sich leicht und nach allen Verhältnissen; beim Verdunsten dieser Lösungen bleibt er blassgelb und durchsichtig zurück und bekommt Sprünge beim Trocknen. Bisweilen habe ich ihn fast farblos erhalten. Er ist unlöslich in Aether, röthet Lakmuspapier. Wenn seine Lösung in Wasser erhitzt wird, so opalisirt sie, und erhitzt man die opalisirende Flüssigkeit, so wird sie noch trüber, ohne dass etwas niederfällt oder abgeschieden wird. Beim Erkalten wird sie wieder weniger trübe. Nach Verlauf von ein paar Wochen hat sie einen geringen weissen Niederschlag abgesetzt, welcher dicht am Boden liegt, ohne jedoch sich zu klären. Er verbindet sich mit Salzbasen und treibt Kohlensäure aus. Er giebt, wenn kohlensaure Basen angewandt werden, lösliche Salze mit Alkalien, Erden und Metalloxyden, die alle bitter schmecken, nach dem Eintrocknen extractähnlich werden und von wasserfreiem Alkohol, aber nicht von Aether, aufgelöst werden. Das Silberoxydsalz schmeckt zugleich nach Galle und nach einem Silbersalz, es wird beim Verdunsten, auch im luftleeren Raum, purpurfarben und am Ende beinahe schwarz. Wasser löst es mit Purpurfarbe und Zurücklassung einer dunkelbraunen Substanz auf. Alkohol löst es mit grösserem Rückstand auf und die Lösung ist blassgelb, schmeckt aber nach Silber. — Die Verbindungen mit Alkalien werden aus ihrer Lösung in Wasser durch die Hydrate oder Carbonate der Basen, wenn man diese in hinreichender Menge darin auflöst, gefällt. Die Flüssigkeit enthält dann nichts mehr von der Galle aufgelöst. Das Abgeschiedene bildet einen dicken Syrup.

Bei einer flüchtigen Beurtheilung sieht es also aus, als wäre dieser Bestandtheil eine eigenthümliche schwache Säure, die in

r Galle mit Alkali gesättigt wäre, und als mache also dieses
lz einen charakteristischen Bestandtheil der Galle aus. Aber
s Verhältniss ist nicht so einfach, wie es aussieht.

Wenn dieser Körper, in Wasser aufgelöst, mit feinge-
chlämmtem Bleioxyd, welches man allmählig in kleinen Por-
onen zusetzt, digerirt wird, so backt das Oxyd innerhalb we-
iger Augenblicke zu einer pflasterähnlichen Masse zusammen,
ie das Meiste von dem hinzugemischten Oxyde vor aller wei-
eren Einwirkung schützt. Man fährt mit dem Zusetzen des
leioxyds und dem Digeriren fort, so lange eine pflasterähnliche
lasse gebildet wird, filtrirt dann, verdunstet die klare, schwach
elbliche Lösung im Wasserbade zur Trockne und giesst, wenn
ie sehr trocken geworden und gesprungen ist, wasserfreien
lkohol darauf, welcher sie auflöst mit Zurücklassung eines
ehr geringen weissen oder gelbweissen, bleihaltigen Rückstan-
es, den man abfiltrirt, aber nicht mit neuem Alkohol abwäscht,
eil er darin nicht ganz unlöslich ist. Jetzt hat man eine
ösung in Alkohol, die sich sehr wenig in's Gelbe zieht und
elche, wenn von dem bleihaltigen Rückstand nichts mit in die
ösung übergegangen ist, weder Bleioxyd noch eine andere
asis enthält, wenn sie durch Schwefelwasserstoff nicht gefärbt
nd durch Schwefelsäure nicht getrübt wird. Gewöhnlich schei-
et aber Schwefelwasserstoff eine Spur Blei ab; ist aber der
ersuch mit aller Sorgfalt gemacht, so findet diess nicht statt.
iese Lösung schmeckt bitter wie Galle, verändert die Farbe
on Lakmuspapier nicht, auch dann nicht, wenn das Papier nach
em Wegdunsten des Alkohols mit Wasser befeuchtet wird. Sie
t also völlig neutral. Enthielt sie aber eine Spur von Blei,
o bemerkt man nach dessen Abscheidung eine Spur von saurer
eaction auf Lakmuspapier. Im luftleeren Raume über Schwe-
elsäure verdunstet, lässt sie einen klaren, durchscheinenden, in
leinerer Masse fast ganz farblosen Körper.

Dieser Körper, welchen ich *Bilin* (von *bilis* Galle) nen-
e, hat folgende Eigenschaften: Er bildet eine klare, schwach
elbliche oder farblose weiche Masse, ist ohne Geruch und
on bittrem Geschmack, welcher auf der Spitze der Zunge
chwächer als auf der Wurzel der Zunge und hinten im
chlunde bemerkt wird, und welcher in dieser Beziehung an
en süsslich bittren Stoff aus *Abrus precatorius* (*Bd. VI. pag.*

445) erinnert. Der Geschmack hat zugleich etwas unbesti
Süssliches, was aber von verschiedenen Personen ungleich
urtheilt wird, und bisweilen habe ich den Geschmack ein
derselben Probe an einem Tage nur bitter und an dem and
Tage zugleich süsslich gefunden. In einer Temperatur et
über + 100° bläht er sich auf in derselben Art, wie ich v
hin von dem mit Bleioxyd nicht behandelten Gallenstoff erwä
habe, und er verhält sich diesem beim Glühen und bei
trocknen Destillation gleich. In Wasser ist er nach allen V
hältnissen löslich, und seine syrupdicke Lösung kann in allen V
hältnissen ohne Fällung mit Wasser vermischt werden. W
die Lösung im Wasserbade verdunstet, so riecht sie nach st
ker Concentrirung nach gekochtem Leim, aber nicht im
ringsten nach Galle. Das Bilin ist nach allen Verhältnis
löslich in Alkohol, aber unlöslich in Aether, und wird du
diesen aus seiner Lösung in Alkohol in Gestalt eines Magma's gef
Es ist identisch mit Gmelin's Gallenzucker, aber unter ke
Bedingung hat es die Eigenschaft, irgend etwas Krystallinisc
zu bilden, was in Gmelin's Versuchen dem eingemiscl
essigsauren Natron angehört. Gmelin erhielt es durch A
fällung der Galle mit Bleiessig, wobei die unorganischen Sä
mit dem Bleioxyd ausgefällt wurden und alle Basen mit Ess
säure verbunden in der Flüssigkeit zurückblieben, die r
Behandlung mit Schwefelwasserstoff und Verdunstung bis
Vertreibung der Essigsäure ein Gemisch von diesen Salzen
Bilin, aber auch dieses in einem veränderten Zustande zurückl

Das Bilin besitzt eine so grosse Neigung metamorph
zu werden und einen sauren Körper zu bilden, dass schon
jenige, welches nach Verdunstung des Alkohols im luftle
Raum zurückbleibt, auf Lakmuspapier sauer reagirt, und
Auflösung in Wasser mit Bleiessig oder mit ein wenig fr
Bleioxyd eine geringe Portion von der vorhin bemerkten pflas
ähnlichen Verbindung liefert, was in noch viel höherem G
geschieht, wenn seine Lösung in Wasser im Wasserbade
dunstet wird, so dass ich daran zweifle, ob überhaupt
selbe in fester Gestalt völlig unverändert erhalten werden k

Seine Auflösung in Wasser wird nicht durch Säuren
fällt, selbst nicht durch Eichengerbsäure, auch nicht d
Chlorgas, wie lange dieses auch durch dieselbe geleitet w

nicht durch Alkalien, Erd- und Metallsalze. Wird sie aber mit vielem Alkalihydrat oder kohlensaurem Alkali vermischt, so scheidet sich eine in der alkalischen Flüssigkeit unlösliche, halbflüssige Verbindung von Alkali mit Bilin ab, die darauf in wasserfreiem Alkohol löslich ist. Daraus folgt also, dass das Bilin zu Basen und Oxyden im Allgemeinen Verwandtschaft hat, dass aber durch die Löslichkeit der Verbindungen in Wasser die Reactionen ausbleiben.

Die Neigung des Bilins metamorphosirt zu werden wird ausserordentlich durch Säuren beschleunigt, wenn ihre Wirkung zugleich durch Wärme unterstützt wird. Die Mineralsäuren übertreffen in dieser Beziehung die Pflanzensäuren bedeutend. Die ersteren metamorphosiren das Bilin vollständig, so dass nichts unverändert übrig bleibt. Die letzteren bewirken nur eine unvollständige Metamorphose, die jedoch viel weiter geht als die, welche nur Wasser und Wärme hervorbringen. Die Mineralsäuren fällen die Producte der Metamorphose grösstentheils aus, die Pflanzensäuren halten sie aufgelöst oder sie verhindern wenigstens nicht ihre Löslichkeit in der Flüssigkeit. Bei dieser Metamorphose zerfällt das Bilin in mehrere Körper.

Wird das Bilin in einer etwas verdünnten Salzsäure aufgelöst und damit eine Weile digerirt, so fällt allmählig ein gelber ölartiger Körper nieder, von dem aus der Flüssigkeit mehr abgeschieden wird, wenn man sie erkalten lässt. Dieses erste Product ist die Folge einer noch unvollendeten Metamorphose; es enthält Bilin chemisch verbunden mit einem der Producte der Metamorphose, welches gerade der saure Körper ist, der in der vorhin erwähnten pflasterähnlichen Bleiverbindung enthalten ist und zu dessen Beschreibung wir weiter unten wieder zurückkommen werden. Setzt man die Digestion mit der Säure fort, so verändert sich allmählig auch dieser, und die Probe, dass die Metamorphose beendet ist, besteht darin, dass, nach dem Abgiessen der sauren Flüssigkeit und Abspülen des abgesetzten Körpers mit ein wenig kaltem Wasser, lauwarmes Wasser nichts auszieht, was die abgegossene Säure trübt, wenn es dazu gemischt wird. Wenn diess der Fall ist, giesst man die Säure wieder darauf und setzt die Digestion fort, bis diess nicht mehr stattfindet. Man lässt die Flüssigkeit erkalten, giesst sie dann ab, spült den abgesetzten harzähnlichen Stoff mit Wasser

ab, was zu der sauren Flüssigkeit gegossen wird, und beh
delt den Rückstand noch einige Male mit warmem Wasser
giesst diess ebenfalls zu der sauren Flüssigkeit, die dann
Wasserbade bis zur Trockne verdunstet wird. Dieser Rü
stand wird ein paar Mal mit Wasser ausgekocht. Die d
im Wasserbade bis zur Trockne verdunstete Lösung lässt e
gelbliche Salzmasse zurück, aus welcher Alkohol von 0
Salmiak auflöst, unter Zurücklassung eines weissen Körpers
kleinen Krystallen, die dann in Wasser auflöslich sind und d
aus ziemlich leicht wieder regelmässig angeschossen erha
werden. Dieser Körper ist Taurin, welches weiter unten
sonders beschrieben werden soll, da es für die Entwickel
der Zusammensetzung der Galle ohne weiteren Einfluss
Die Flüssigkeit hat also 2 Producte der Metamorphose des
lins enthalten, nämlich Taurin und das Ammoniak des Salmi

Der harzähnliche Körper enthält drei andere, ohne de
genauere Kenntniss wir nicht zu einem richtigen Begriff
der Natur der Galle gelangen können. Man behandelt ihn
kaltem Alkohol von 0,84, so lange sich darin noch etwas a
löst. Dabei bleibt ein zusammengebackener harzähnlicher K
per ungelöst zurück, welchen ich *Dyslysin* (von δυς sch
und λύσις Lösung) nennen will.

Es löst sich schwierig in kochendem Alkohol, auch w
er wasserfrei ist. Der Alkohol trübt sich beim Erkalten, s
langsam, ohne sich zu klären, einen weissen erdigen Nie
schlag ab und lässt nach der freiwilligen Verdunstung ei
weissen erdigen Körper zurück, der in Lösungen von kohl
sauren Alkalien unlöslich ist.

Die Lösung in Alkohol enthält zwei harzähnliche Säu
die schwierig von einander vollständig zu trennen sind. W
sie mit ein wenig kaustischem Ammoniak und darauf mit Ch
baryum versetzt, so entsteht ein Niederschlag von dem Ba
salz der einen Säure, welche in Alkohol schwer löslich
während das Barytsalz der andern Säure darin löslich
aber sowohl die Lösung als der Niederschlag enthalten Ei
schungen von dem Barytsalz der andern Säure. Ich f
es nur als eine Reaction an, durch welche man sich sch
überzeugen kann, dass man es mit mehr als einem Körper
thun habe. Die Säure des in Alkohol löslichen Salzes will
Fellinsäure (von *fel*, *fellis* Galle), *Acidum fellicum*, nen

und die Säure des unlöslichen Salzes *Cholinsäure* (von *χολή*, Galle), *Acidum cholinicum* *).

Am besten scheidet man die Säuren auf die Weise, dass man ihre Lösung in Alkohol mit einem mehrfachen Volumen Wasser vermischt und einige Stunden in Ruhe lässt, während welcher sich viel von dem Aufgelösten daraus absetzt, ohne jedoch klar zu werden. Die trübe Flüssigkeit wird dann abgegossen und verdunstet. Sie enthält viel Fellinsäure und weniger Cholinsäure aufgelöst. Der Niederschlag, welcher etwas zusammenbackt, enthält mehr Cholinsäure. Er wird mit in Wasser aufgelöstem kohlensauren Ammoniak übergossen, worin sich die Fellinsäure auflöst, während ein saures Ammoniaksalz der Cholinsäure in aufgequollenen Flocken, ähnlich dem aufgeweichten Leim oder dem in Wasser aufgeweichten coagulirten Albumin, zurückbleibt. — Auf gleiche Weise wird der Rückstand behandelt, welcher nach der Verdunstung der mit Wasser vermischten Alkohollösung, bis davon nur noch wenig übrig ist, zurückbleibt. Die abgesetzte Masse ist geschmolzen und verträgt eine fernere Einwirkung des kohlensauren Ammoniaks.

Man kann auch die Alkohollösung beider Säuren mit kaustischem Ammoniak und wenig Wasser vermischen und dann verdunsten; dann setzt sich das cholinsaure Ammoniak während der Verdunstung in einem Kuchen ab, und das fellinsaure Ammoniak bleibt in der Lösung. Der gefällte Kuchen wird zu Pulver gerieben und ferner mit kohlensaurem Ammoniak behandelt, um Fellinsäure daraus auszuziehen.

Die Lösung des fellinsauren Ammoniaks in Wasser wird im Wasserbade zur Trockne verdunstet. Es bleibt eine gelbe, durchscheinende, harte, bittere Masse zurück, die man einige Stunden in Wasser einweicht, ohne sie umzurühren, wobei sie allmählig erweicht und unter Zurücklassung von weissem, aufgequollenem sauren cholinsauren Ammoniak aufgelöst wird, welches letztere, wenn man umrührte, sich damit zu einer Milch vermischen würde, die durch ein Filter geht, ohne sich zu klären. Die filtrirte Lösung enthält nun sehr wenig Cholinsäure.

Die *Fellinsäure* erhält man durch Fällen der Lösung mit Salzsäure. Sie scheidet sich dann in weissen Flocken ab, die,

*) Zum Unterschied von Cholsäure, *acidum cholicum*.

wenn sie Bilin oder Fett enthalten, sich allmählig sammeln und zu einem gelben Körper zusammenhaften, welcher fest an dem Glase haftet und trocken hart ist. Im völlig reinen Zustande backt er nicht zusammen, sondern er stellt einen schneeweissen flockigen Niederschlag dar, der sich beim Austrocknen weiss und erdig erhält. Die letzten Portionen von Bilin hängen ihm hartnäckig an und werden am besten durch langes Waschen entfernt, indem das Wasser die Bilifellinsäure in weit grösserem Verhältnisse auszieht, als die Fellinsäure. Sie lässt sich leicht pulverisiren, ist geruchlos und schmeckt bitter. Sie schmilzt über + 100° zu einer klaren Masse, die viel Wasser ausgiebt und nach dem Erkalten hart, farblos und durchscheinend ist. Sie bläht sich bei stärkerer Erhitzung auf, entzündet sich und verbrennt wie ein Harz, mit Zurücklassung einer aufgeschwollenen Kohle, die ohne Rückstand verbrennt. Mit Wasser gekocht, schmilzt sie darin zu einer klaren, weissen Masse und löst sich in einer gewissen Quantität in dem Wasser auf, welches nach dem Erkalten trübe ist, ohne etwas abzusetzen, und nach dem Verdunsten die Säure in klaren Tropfen auf dem Gefäss zurücklässt. — Die Lösung in Wasser röthet Lakmuspapier und schmeckt schwach bitter. In Alkohol, auch in verdünntem, ist sie leicht löslich, die Lösung röthet das Lakmuspapier stark und schmeckt rein bitter wie Galle. Beim freiwilligen Verdunsten setzt sie die Säure in Tropfenform ab. Auch von Aether wird sie aufgelöst und zwar mehr als von Wasser, aber weniger als von Alkohol. Beim Verdunsten setzt sie der Aether ebenfalls in Tropfen ab. Auf einem flachen Gefäss schlägt sich durch die Kälte, welche die Verdunstung bewirkt, Wasser darin nieder, und die Masse wird dann zu einem weissen Magma, welches endlich eintrocknet und durchscheinend wird. Die Fellinsäure bildet mit Alkalien in Wasser und Alkohol lösliche, in Aether aber unlösliche Salze, die durch einen Ueberschuss von kaustischem oder kohlensaurem Alkali gefällt werden, ohne dass in der Flüssigkeit etwas zurückbleibt. Das Abgeschiedene ist pflasterförmig. Diese Salze schmecken bitter wie die Galle selbst, ohne etwas Süssliches. Wird eine Lösung von fellinsaurem Alkali in Wasser mit Chlorbaryum vermischt, so bekommt man einen weissen Niederschlag von fellinsaurem Baryt, der bald zusammenbackt

zu einer pflasterähnlichen Masse, die in heissem Wasser schmilzt und durchscheinend wird. Sie wird von kochendem Wasser nicht so unbedeutend aufgelöst und setzt sich daraus während der Verdunstung in Tropfen ab. In Alkohol ist sie leicht löslich und scheidet sich daraus beim Verdunsten in Tropfen ab. Das Bleisalz verhält sich wie das Barytsalz. Die Zusammensetzung und übrigen Eigenschaften dieser Säure bleiben noch zu erforschen übrig.

Die *Cholinsäure* wird erhalten, wenn man die vorhin erwähnte Ammoniakverbindung mit verdünnter Salzsäure behandelt, wobei sie zerfällt und getheilt wird in weisse, leichte Flocken, die in der Flüssigkeit nicht zusammenbacken, die aber auf einem Filter, nach dem Waschen, während des Trocknens zu einer braunen, spröden und leicht pulverisirbaren Masse zusammengehen. Sie ist leicht schmelzbar und sammelt sich schon in warmem Wasser in einem Klumpen. Sie ist darin nicht löslich, denn auch die geringste Portion von ihren gefällten Flocken verschwindet nicht im Wasser, wenn sie damit erhitzt wird, sondern sammelt sich am Rande der Flüssigkeit zu einem Klumpen. In Alkohol ist sie leicht löslich. Auch ist sie in Aether bis zu einem gewissen Grade auflöslich. Kohlensaure Alkalien geben damit aufgequollene Verbindungen, die aufgeweichtem Leim im Ansehen ähnlich sind, von Wasser höchst unbedeutend gelöst werden, welches aber beim Zusatz von Salzsäure doch einen sichtbaren Niederschlag giebt; aber von Alkohol werden sie leicht aufgelöst. Auch kaustisches Alkali wirkt in Wasser wenig auf die Cholinsäure in zusammengeschmolzener Masse. Man kann sie darüber abdunsten, ohne eine Verbindung hervorzubringen. Setzt man aber kaustisches Alkali zu der in Alkohol aufgelösten Säure, so bekommt man eine in Alkohol und Wasser lösliche Verbindung. Das Barytsalz bildet einen nicht zusammenbackenden Niederschlag, wenn eine Lösung von cholinsaurem Alkali in Alkohol mit Chlorbaryum vermischt wird. Die übrigen Eigenschaften dieser schwachen Säure sind noch nicht untersucht worden.

Die Producte der Metamorphose des Bilins sind also: Ammoniak, Taurin, Fellinsäure, Cholinsäure und Dyslysin. Ob diese immer in derselben relativen Menge gebildet werden, oder ob eine länger fortgesetzte Einwirkung von verdünnten Säuren

das eine von den drei zuletzt genannten in die anderen verwandelt, ist nicht untersucht, aber es ist möglich.

Wir kommen nun wieder auf die pflasterähnliche Bleiverbindung zurück, welche sich bei der Abscheidung des Bilins abgesetzt hat. Sie wird durch Waschen mit reinem Wasser von Bilin befreit und darauf in gelinder Digestion mit kohlensaurem Alkali zersetzt, wozu auch wohl kohlensaures Ammoniak angewandt werden kann. Der elektronegative Körper wird von dem Alkali aufgelöst und kohlensaures Bleioxyd neben dem mechanisch eingeschlossenen Bleioxyd abgeschieden. Die Lösung wird filtrirt; sie ist dunkelgelb, schmeckt bitter, ganz wie Galle, wenn das Alkali nicht zu sehr vorherrscht, und riecht in der Wärme wie Galle. Sie wird aus einer concentrirten Lösung durch verdünnte Schwefelsäure gefällt, die man so lange zusetzt, als noch ein Niederschlag erfolgt. Der saure Körper ist in reinem Wasser löslich, er wird aber durch Säuren daraus gefällt, so dass viel mehr Schwefelsäure zugesetzt werden muss, als zur Sättigung des Alkali's erforderlich ist. Das Gefällte ist eine weiche, pflasterähnliche Masse, von der die Säure noch eine kleine Portion aufgelöst enthält, die aber daraus nicht durch Concentrirung der Säure erhalten werden kann, weil man dann nur die Producte der Metamorphose des Bilins erhält.

Der pflasterähnliche Niederschlag wird mit Schwefelsäure von derselben Concentration, wie die der sauren Flüssigkeit, gewaschen, um jeden Gehalt an schwefelsaurem Alkali wegzunehmen, und in der Säure zu einem zusammenhängenden Klumpen zusammengeknetet, den man dann auf der Oberfläche in wenigem Wasser schnell abspült (was auch wohl entbehrt werden kann, denn das Wasser löst ihn auf) und darauf in reinen Aether bringt, der in einiger Menge angewandt wird.

Man kann ihn, wenn man will, vorher noch einer Operation unterwerfen, nämlich in Wasser auflösen, was in der Kälte langsam, aber in der Wärme leicht geschieht, und kohlensaures Bleioxyd zumischen, wodurch schwefelsaures Bleioxyd nicht nur von der anhängenden, sondern auch von der damit chemisch verbundenen Schwefelsäure niederfällt, was man abfiltrirt, und darauf das aufgelöste Bleioxyd mit Schwefelwasserstoff ausfällen, wobei sich jedoch das Schwefelblei schwierig abscheidet,

so dass es besser ist, die Operation nach der Lösung in Alkohol vorzunehmen, wo diess nicht stattfindet; das Schwefelblei wird abfiltrirt und die Lösung im Wasserbade zur Trockne verdunstet. Man bekommt dann eine extractähnliche Masse, die bitter schmeckt, Lakmuspapier röthet und identisch ist mit Thénard's *Picromel* und mit Demarçay's *Acide choléique* *), die man dann mit Aether behandelt. Aber dieses ist doch ein unnöthiger Umweg.

Bei der Einwirkung des Aethers darauf sieht man sie sich auf der Oberfläche verändern; der Aether bekommt einen schwachen Stich in's Gelbe und es bildet sich ein dickes Liquidum, welches allmählig auf den Boden des Gefässes abfliesst und in welches sie nach 24 Stunden ganz verwandelt wird. Man behandelt sie mit neuen, aber kleineren Portionen Aether, um alles, was sich in Aether löst, davon zu entfernen.

Der Aether wird abdestillirt; er lässt ein dickes rothbraunes Magma zurück, welches leicht löslich in Alkohol ist, von Wasser aber weiss und pflasterförmig wird, wobei das Wasser zwar eine geringe Portion auflöst, aber keinen bittren Geschmack dadurch bekommt. Wird es mit kohlensaurem Ammoniak behandelt, so erhält man, wie bereits erwähnt, fellinsaures und cholinsaures Ammoniak.

Die mit Aether behandelte syrupdicke Flüssigkeit mischt sich mit Wasser in allen Verhältnissen, schmeckt rein bitter wie Galle, wenn die Säure vorher davon abgeschieden worden war, aber im entgegengesetzten Fall zugleich auch sauer. Beim Filtriren bleibt eine geringe Menge einer dunklen, pulverförmigen, noch nicht untersuchten Substanz zurück, die vielleicht Dyslysin ist.

Enthielt sie freie Schwefelsäure, so wird jetzt kohlensaures Bleioxyd zugesetzt, um diese so schnell und vollständig als möglich wegzunehmen. Darauf wird sie mit geschlämmtem Bleioxyd digerirt, mit dem sie auf's Neue eine pflasterähnliche Verbindung bildet und Bilin in der Flüssigkeit aufgelöst zurücklässt. Der pflasterähnliche Niederschlag, der eben beschrie-

---

*) Diese enthalten jedoch zugleich Oelsäure und Margarinsäure, die, wenn sie nach der hier angeführten Methode bereitet wird, im voraus abgeschieden worden sind.

benen Behandlung unterworfen, giebt wieder Fellinsäure und Cholinsäure an Aether und einen in Wasser löslichen Körper, welcher auf's Neue zerlegt werden kann in die pflasterähnliche Verbindung mit Bleioxyd und in Bilin, welches aufgelöst bleibt, und diess geht so lange fort als man es fortsetzen mag, bis am Ende fast alles in Bilin und Fellinsäure und Cholinsäure verwandelt worden ist; aber die Masse wird bei jedem Male bedeutend vermindert.

Die Erklärung dieses Verhaltens scheint zu sein, dass das Bilin und die Fellinsäure, vielleicht auch die Cholinsäure, sich in zwei Verhältnissen chemisch verbinden, von denen das eine, mit den Säuren am meisten gesättigte, entsteht, wenn die Verbindung mit einer Basis im Ueberschuss behandelt wird, womit sie in dieser relativen Proportion eine unlösliche Verbindung bilden. Ein Theil vom Bilin wird dann abgeschieden und in der Flüssigkeit aufgelöst, nebst einer geringen Portion vom basischen Bleisalz, welches Alkohol nach dem Eintrocknen abscheidet. Wird die Verbindung des Bilins mit den beiden Säuren dann von der Basis abgeschieden und mit Aether behandelt, so löst dieser eine Portion, vermuthlich die Hälfte, von den beiden Säuren auf und stellt die an Bilin reichere Verbindung wieder her, aus welcher der Aether nichts mehr von den beiden Säuren abzuscheiden vermag.

Diese beiden chemischen Verbindungen in ungleichen Portionen zwischen Bilin und Fellinsäure, so wie Cholinsäure (wenn anders die letztgenannte nicht blos mechanisch mitfolgt), können vermuthlich mit Basen verbunden werden, die an Bilin reichere zu neutralen Salzen, welche dann löslich sind in Wasser und, wie wir weiter unten sehen werden, wahrscheinlich in der Galle enthalten sind. Die letztere Verbindung dagegen dürfte immer durch Einwirkung von Reagentien hervorgebracht worden sein. Wenn diese Ansicht die richtige ist, so gehören diese Verbindungen zu derselben Art von complexen Säuren, wie die Indigo- und die Oenyl-Schwefelsäuren, von denen die Bilinverbindungen in so fern abweichen, dass ein Theil des Bilins durch Uebersättigung abgeschieden werden kann. So lange nicht die hierbei jedenfalls untergeordnete Rolle der Cholinsäure bestimmt bekannt ist, werde ich die mit den Säuren völlig gesättigte Bilinverbindung *Bilifellinsäure* nennen.

Nun bleibt die Frage übrig: sind diese Säuren auch wirklich in der Galle enthalten? Die vorhergehenden Versuche beweisen darüber nichts. Die Galle war abgedunstet, war mit Schwefelsäure behandelt u. s. w. Es ist leicht einzusehen, dass sie durch die analytische Behandlung der Galle durch Metamorphose entstanden sein können. Die Antwort dieser Fragen giebt die Analyse mit Bleisalzen.

2. *Analyse der Galle durch Bleisalze.* Die Galle, so wie sie aus einer frischen Gallenblase entleert ist, wird zur Abscheidung des Schleimes mit ein wenig verdünnter Essigsäure oder auch mit ihrem doppelten Volumen Alkohol vermischt. Das erstere Verfahren giebt ein reineres Resultat als das letztere, aber beide führen zu demselben Schluss. Die Lösung wird filtrirt und mit neutralem essigsauren Bleioxyd vermischt. In beiden Fällen wird ein hellgelber Niederschlag in geringer Menge erhalten, den man auf ein Filter nimmt, worauf er sich dunkler färbt und beim Waschen mit warmem Wasser grün wird und zusammenfällt, aber ohne zusammenzubacken. Nach Ausfällung des Schleims mit Alkohol ist der Niederschlag reichlicher und gemischter. Nach Anwendung der Essigsäure, von der jedoch nicht mehr angewandt werden darf, als eben zur Ausfällung des Schleims erforderlich ist, besteht er hauptsächlich aus Gallengrün, verbunden mit Bleioxyd, und aus wenig ölsaurem und margarinsaurem Bleioxyd. Die Flüssigkeit ist in beiden Fällen nur schwach gelb. Wird nun Bleiessig in dieselbe getropft, so lange noch etwas niederfällt, so bekommt man einen weissen Niederschlag, welcher nach einigen Augenblicken zu einer gelblichen, pflasterähnlichen Masse zusammenbackt, leicht erkennbar als dieselbe Verbindung, welche vorhin beschrieben worden ist. Sie enthält ausserdem basisch-salzsaures Bleioxyd und alle Säuren der Galle verbunden mit Bleioxyd im Ueberschuss.

In der Flüssigkeit bleibt Bilin zurück, welches durch Bleiessig nicht gefällt wird, selbst nicht beim Zusatz von kaustischem Ammoniak.

Der pflasterähnliche Niederschlag von Galle, welche nicht verdunstet worden ist, ist seiner Menge nach weit geringer, als von der, welche vorher zur Trockne eingedampft worden ist, und beträgt von verschiedenen Ochsengallen ungleich viel.

Wird er mit kohlensaurem Natron zersetzt, so bekommt man kohlensaures Bleioxyd und bilifellinsaures Natron, woraus Schwefelsäure die Bilifellinsäure fällt mit den Eigenschaften, welche ich vorhin erwähnt habe. Wird er mit Aether behandelt, so werden die beiden harzähnlichen Säuren ausgezogen, und man erhält einen bittren Syrup von Bilifellinsäure mit Ueberschuss von Bilin, der leichtlöslich in Wasser ist, und, mit Bleioxyd digerirt, Bilin und pflasterähnliches bilifellinsaures Oxyd liefert.

Die Aetherlösung lässt beim Abdestilliren eine Masse zurück, die etwas verschieden von der ist, welche ich im Vorhergehenden beschrieben habe. Sie ist nämlich klebrig, wie venetianischer Terpentin. Schon Gmelin hat gezeigt, dass diess von einer Einmischung von fetten Säuren herrührt. Gmelin schied sie auf die Weise ab, dass er die Auflösung derselben in wenigem Alkohol mit Aether vermischte, der die Bilifellinsäure ausfällte; aber die Fellinsäure wird nicht durch Aether gefällt. Ich habe gefunden, dass, wenn zu der abdestillirten Aetherlösung, welche die Säuren noch aufgelöst enthält, eine Lösung von kohlensaurem Ammoniak gesetzt und damit mehrere Male, mit kleinen Zwischenräumen von Ruhe, umgeschüttelt wird, die Fellinsäure ganz und ein grosser Theil der Cholinsäure ausgezogen wird, und der oben auf schwimmende Aether enthält die fetten Säuren mit einer Portion der Cholinsäure, daher dann die Aetherlösung nach dem Verdunsten eine nach ranzigem Fett riechende weiche Masse zurücklässt, die an den Fingern klebt, aber nicht wie Fett aussieht.

Wird die nach der Abscheidung des Bilins erhaltene pflasterähnliche Bleiverbindung einer neuen Behandlung unterworfen, so sind die dann erhaltenen Producte frei von fetten Säuren.

Aus diesen Versuchen folgt also, dass die Galle Fellinsäure und Cholinsäure enthält, und dass die Metamorphose des Bilins schon in der Galle in dem Körper angefangen hat; aber sie scheint nach ungleichen Umständen und ungleichen Veranlassungen ungleich weit vorgeschritten zu sein. Vielleicht ist sie bisweilen ganz unterblieben und in anderen Fällen sehr weit vorgeschritten, bevor die Galle ausgeleert wird; denn ich habe Beispiele von Ochsengalle gehabt, die wenig Augenblicke nach der Zumischung von Schwefelsäure und ohne Mitwirkung von

ärme die Bilifellinsäure abgesetzt hatte. Man hat also kei-
n Grund zu vermuthen, ' das Bilin in der Galle stehe zu der
rhandenen Fellinsäure und Cholinsäure in einem nothwendigen
d bestimmten chemischen Verhältnisse.

Wirkung von Säuren auf Galle. Nachdem wir nun den
influss der Säuren auf Bilin kennen gelernt haben, will ich
re Wirkungen auf die Galle, im Ganzen genommen, anführen,
elche in eine besondere Betrachtung gezogen zu werden ver-
ienen. Ich habe erwähnt, dass alle Säuren Schleim aus der
alle fällen. Wenn dieser abgeschieden worden ist, so kann
an jede beliebige Quantität von Schwefelsäure oder Salzsäure
ur frischen Galle setzen, ohne dass sie etwas ausfällen. Wird
as Alkoholextract der Galle mit Schwefelsäure, mit der 5 bis
fachen Gewichtsmenge Wasser verdünnt, übergossen, so wird
s davon vollständig aufgelöst und wird selbst nicht nach 48
tunden trübe, es kann mit beliebig viel Wasser verdünnt wer-
en, ohne sich zu trüben. Wenn aber die Lösung zum Dige-
iren hingestellt wird, so fängt sie bald an ein grünliches
ickes Liquidum auf dem Boden abzusetzen, welches anfangs
ine syrupdicke Flüssigkeit ist, bei fortgesetzter Digestion aber
mmer weniger flüssig wird. Lässt man nach ein paar Stunden
ie Flüssigkeit erkalten, so hat man eine auf der Oberfläche
chwimmende zähe Masse, die in der Wärme flüssig war und
geschäumt werden kann. Diess ist Gallenfett und besteht aus
tten Säuren, Fett und Cholesterin.

Was sich auf dem Boden abgesetzt hat, ist nun Bilifellin-
äure und enthält zugleich eine chemische Verbindung von
chwefelsäure mit Bilin. Die Bildung dieses Körpers gründet
ch darauf, dass das Bilin durch den gemeinschaftlichen Ein-
uss von Säure und Wärme in der Galle verändert wird, wo-
i Bilifellinsäure mit dem Minimum von Bilin gebildet wird,
e in der sauren Flüssigkeit schwerlöslich ist und daher aus-
fällt wird. Dieses ist nun Demarçay's *acide choléique.*
Wird nun die Digestion darüber hinaus fortgesetzt, so zersetzt
ch das Bilin, welches mit der Schwefelsäure verbunden ist,
rauf das, was mit den harzartigen Säuren verbunden ist,
nd am Ende bleiben nur diese übrig. Es giebt kein Kenn-
eichen, woran man sehen könnte, ob der abgesetzte Körper
ur aus Bilifellinsäure, oder ob er aus dieser mit einem Ueber-
chuss der harzartigen Säuren besteht. Man findet nur, dass

das, was sich im Anfange der Operation abgesetzt hat, flüs ist, dann allmählig schwerflüssiger wird und am Ende nur we ist; und nach diesem verschiedenen Zustande löst es sich m dem Abgiessen der Mutterlauge immer weniger leicht in kalt Wasser, aber gewöhnlich kann es völlig aufgelöst werden, a nachdem es angefangen hat beim Erkalten fest zu werden. A diese Weise kann bei zwei verschiedenen Operationen niem ein gleich zusammengesetztes Product erhalten werden. M bekommt entweder ein Gemisch oder eine Verbindung von schw felsaurem Bilin mit Bilifellinsäure, oder nur die letztgenan oder ein Gemisch von dieser mit freier Fellinsäure und Chol säure, oder endlich, wenn die Metamorphose vollendet ist, die letztgenannten und Dyslysin. Ausserdem sind hierin Gall grün und fette Säuren eingemischt.

Der Niederschlag, welcher im Anfang der Operation e halten wird, enthält ziemlich bedeutend Schwefelsäure. I habe versucht die Mutterlauge mit Wasser, dem Schwefelsä zugemischt war, wegzuwaschen und darauf dieses mit Aetl in kleinen Portionen nach einander, wodurch die freie Schw felsäure ausgezogen wurde, und fand, wenn der wohl getroc nete Rückstand in Wasser aufgelöst und mit Chlorbaryum g fällt wurde, einen Gehalt von Schwefelsäure, der 5,8 Proc entsprach.

Wird die Galle mit Salzsäure behandelt, so enthält erste Absatz Salzsäure, die auf gleiche Weise dargethan w den kann, wenn die Masse in Alkohol aufgelöst und mit ko lensaurem Bleioxyd gesättigt wird, worauf das Ungelöste Gemenge von Chlorblei mit überschüssigem kohlensaurem Bl oxyd enthält.

Man kann sich zur Bereitung des Bilins des Niederschl bedienen, welcher aus der Galle durch Digestion mit verdünn Schwefelsäure erhalten wird, wenn er mit Aether und dar mit geschlämmtem Bleioxyd auf die im Vorhergehenden angefüh Weise behandelt wird. Das Gallengrün und die fetten Säu werden theils von dem Aether weggenommen, theils blei sie in dem basischen bilifellinsauren Bleioxyd zurück.

Demarçay's *acide choléique*. Demarçay hat mit d ser sauren Masse, die er für eine eigenthümliche, selbstständ Säure hielt, eine umständliche Untersuchung vorgenommen,

n Resultate ich nun anführen will. Er bereitete sie auf
veierlei Weise:

1. Mit Schwefelsäure. Das Alkoholextract der Galle wird
n 100 Th. Wasser aufgelöst und mit 1 Th. Schwefelsäure,
ie mit 100 Th. Wasser verdünnt ist, vermischt, darauf die
lüssigkeit verdunstet, bis sich nach einigen Stunden Oeltropfen
uf der Oberfläche zeigen, worauf man sie erkalten lässt. Das
el oder Fett wird abgenommen, die saure Flüssigkeit von dem
satz auf dem Boden abgegossen und diese bis auf $1/4$ ihres
fänglichen Volumens abgedunstet, worauf man sie wieder er-
alten lässt. Das Abgesetzte wird zu dem ersteren gemischt,
iederholt mit wenig kaltem Wasser gewaschen, in Alkohol
ufgelöst, die Schwefelsäure so genau wie möglich durch Ba-
ytwasser ausgefällt, die Flüssigkeit filtrirt, zur Syrupdicke con-
entrirt, dann mit wenig Aether behandelt, um fette Säuren
egzunehmen, und weiter eingetrocknet.

2. Das Alkoholextract der Galle wird in Wasser gelöst
nd mit neutralem essigsauren Bleioxyd gefällt, während die
rei werdende Essigsäure von Zeit zu Zeit mit kaustischem
Ammoniak gesättigt wird. Der pflasterähnliche Niederschlag
wird gewaschen, mit Alkohol ausgekocht, welcher einen Theil
auflöst und einen andern zurücklässt, worüber Demarçay an-
führt, dass der gelöste Theil ein saures Salz und der ungelöste
in basisches Salz sei. Die Lösung wird durch Schwefelwas-
serstoff von Blei befreit, filtrirt, zur Syrupdicke verdunstet, mit
Aether behandelt, um fette Säuren wegzunehmen, und darauf
vollständig eingetrocknet, zuletzt unter der Luftpumpe in einem
kurz vorher auf + 120° erhitzten Sandbade, wobei die Masse
sich ganz so wie reines Bilin zu einer blasigen Masse aufbläht.

Es ist klar, dass bei diesen Bereitungsmethoden niemals
absolut dasselbe Product zweimal erhalten werden kann. Ich
habe vorhin die Ursache angeführt, warum dieses bei Anwen-
dung der Schwefelsäure zur Bereitung nicht geschehen kann.
Bei der letzten Bereitungsart wäre es möglich, dass Bilifellin-
säure erhalten wird; aber wenn diese dann mit Aether behan-
delt werden soll, um sie von fetten Säuren zu befreien, so werden
auch unbestimmte Portionen von Fellinsäure und Cholinsäure
ausgezogen, deren Quantitäten nach denen des Aethers variiren.

Demarçay beschreibt die so bereitete Säure folgender-

massen:* Sie ist eine gelbe, spröde, blasige Masse, leicht zu pulverisiren, ihr Staub reizt stark die Nase, ohne jedoch ein bestimmten Geruch zu haben. Sie schmeckt bitter und verträ eine Temperatur bis + 200°, ohne zersetzt zu werden. Darüb bläht sie sich auf und wird zersetzt, wobei sie sich entzünd und mit leuchtender, russender Flamme brennt, mit Zurückla sung einer blasigen, ohne Rückstand verbrennbaren Kohle. der Luft fällt sie von aufgenommenem Wasser zusammen u erweicht, ohne gelöst zu werden oder zu zerfliessen. Sie i bis zu einem gewissen Grade in Wasser löslich, so dass m das Gefäss, auf dem etwas davon haftet, rein spülen kan Frisch aus der Galle gefällt, ist sie in Wasser viel leichtlösl cher; lässt man sie aber einige Tage aufgelöst stehen, so fä sie in Tropfen nieder, wiewohl die Lösung dann noch bitt schmeckt. Von Alkohol wird sie in allen Verhältnissen au gelöst, von Aether wenig oder nicht. Mit Basen bildet sie e genthümliche, bitter schmeckende Salze, theils saure, theils neu trale, theils basische, von welchen die löslichen in trockn Gestalt extractähnlich sind. Aus diesen Salzen wird sie dur alle Säuren gefällt, selbst durch Essigsäure, welche sie nic aus der Galle fällt.

Diese Beschreibung fällt ganz mit der der Bilifellinsäu zusammen, enthält aber einige Abweichungen, die zeigen, da Demarçay es mit einer Bilifellinsäure zu thun hatte, die ein Ueberschuss von den harzartigen Säuren enthielt, weil d Bilifellinsäure nicht durch Essigsäure gefällt und mit Leichti keit von essigsaurem Kali und Natron aufgelöst wird, w schon Thénard fand. Ihre Eigenschaft, aus der Lösung Wasser nach einigen Tagen wieder niederzufallen, zeigt ei fortschreitende Metamorphose. Dass sie von Aether veränd wird, ist vorhin gezeigt worden. Sie ist sowohl von Dema çay als auch von Dumas analysirt worden. Sie haben g funden:

	Demarçay.	Dumas.	Atome.	Berechnet
Kohlenstoff	63,707	63,5	42	63,7
Wasserstoff	8,821	9,3	72	8,9
Stickstoff	3,255	3,3	2	3,5
Sauerstoff	24,217	23,9	12	23,9.

Demarçay hat 4 mit einander übereinstimmende Analys

gemacht. Diese Gleichheit in dem Resultat, wenn anders die Analysen mit den Producten verschiedener Operationen angestellt worden sind, worüber jedoch nichts angeführt wird, ist sehr wunderbar, da wir es mit einem so gemischten Körper zu thun haben, der bei verschiedenen Darstellungen so ungleich erhalten werden kann. Zufolge der Versuche von Demarçay ist das aus der Analyse hergeleitete Atomgewicht = 4960 und das aus der Analyse der Salze dieser Säure = 5012.

Das nach beendigter Metamorphose des Bilins der Galle durch Einwirkung von Säuren übrigbleibende harzähnliche Gemisch von Fellinsäure, Cholinsäure und Dyslysin hielt Demarçay für eine einzige Säure, die er *acide choloïdique* nannte. Sie ist sowohl von ihm als von Dumas analysirt worden:

	Demarçay.	Dumas.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	73,16	73,3	38	73,0
Wasserstoff	9,48	9,7	60	9,4
Sauerstoff	17,36	17,0	7	17,6.

Wenn diese drei Körper bei der Metamorphose des Bilins stets in gleicher relativer Menge hervorgebracht werden, so kann die Uebereinstimmung der Analysen von diesem mechanisch gemischten Producte erklärt werden. Demarçay versuchte die Sättigungscapacität davon zu bestimmen, aber er bekam niemals zwei gleiche Resultate, was nach dem vorhin über diese Körper Angeführten leicht begreiflich ist.

Veränderung der Galle durch Kochen mit Alkali. Demarçay hat gezeigt, dass, wenn das Alkoholextract der Galle so lange mit kaustischem Kali gekocht wird, als sich noch Ammoniak daraus entwickelt, was wohl mehrere Tage fortgesetzt werden muss, indem man die Flüssigkeit so oft verdünnt, bis sie so concentrirt geworden, dass sie von dem Aufgelösten etwas abzusetzen anfängt, der ganze Bilingehalt in Cholsäure verwandelt werden kann, die dann mit dem Kali verbunden zurückbleibt. Man lässt die Masse sich dann so concentriren, dass das cholsaure Kali sich in einem Klumpen abscheidet, den man herausnimmt, in Wasser löst und mit Essigsäure fällt, wodurch die Cholsäure abgeschieden wird.

Aus den von Demarçay beschriebenen Versuchen sieht man deutlich ein, dass er theils Bilifellinsäure, theils Fellinsäure vermischt mit Cholsäure erhalten hatte, wodurch es so schwer

wurde diese rein zu bekommen, und wiewohl Demarçay erklärt, dass er den ganzen Gehalt an bittrem Bestandtheil der Galle in Cholsäure verwandelt habe, so scheint es doch ziemlich klar zu sein, dass bereits gebildete Fellinsäure und Cholinsäure sich nicht in dieselbe verwandeln lassen.

Ich liess eine Auflösung des Alkoholextracts in Wasser einige Stunden lang mit einer Lösung von kohlensaurem Kali kochen, verdünnte das Gemisch dabei von Zeit zu Zeit mit ein wenig Wasser, wenn es Bilinkali abzusetzen anfing, und liess es dann so concentrirt werden, dass sich dieses daraus abschied, worauf die farblose alkalische Flüssigkeit davon abgegossen, das Bilinkali in Wasser gelöst und mit Essigsäure gefällt wurde. Dabei bekam ich einen weissen, leichten, krystallinischen Niederschlag, den ich auf ein Filter nahm, mit Wasser abwusch und trocknete. Er stellte nun eine glänzende, aus feinen Krystallen zusammengewebte Masse dar, ganz so wie Gmelin die Cholsäure beschreibt.

Veränderung der Galle bei langer Aufbewahrung. Die Galle hat eine grosse Neigung zu faulen und stinkend zu werden. Diess wird durch den darin enthaltenen Schleim veranlasst, der die Veränderungen derselben katalytisch einzuleiten scheint, indem sie nach Abscheidung des Schleims nicht mehr stattfinden. Was hierbei entsteht, ist noch zu untersuchen.

In Apotheken wird zu medicinischem Behuf, durch Abdunstung der Ochsengalle im Wasserbade, sogenannte *bilis bubula spissata* bereitet. Diese wird oft Jahre alt, bevor sie verbraucht wird, und erleidet während dessen eine langsam fortschreitende Metamorphose, die verschieden von der zu sein scheint, welche durch Säuren hervorgebracht wird. Ich habe eine solche Galle nach ungefähr 8monatlicher Aufbewahrung untersucht.

Sie war halbflüssig, wie ein dicker grünlichbrauner Syrup, roch unangenehm, aber gerade nicht faul, und entwickelte an einem in Salpetersäure getauchten Glasstab weisse Dämpfe. Sie wurde im Wasserbade stark eingetrocknet, zur Abscheidung von Fett mit Aether behandelt, darauf in Alkohol gelöst und diese Lösung zuerst mit Chlorbaryum und dann mit Barytwasser behandelt, auf die im Vorhergehenden angeführte Art. Sie schieden die färbenden Stoffe ab und liessen eine blassgelbe

sung zurück, von welcher der Alkohol abdestillirt wurde. s Alkoholextract wurde in Wasser aufgelöst und mit Essigure gefällt, die eine reichliche, pflasterähnliche Masse lieferte. e mit Essigsäure gefällte Flüssigkeit liess, zur Trockne vernstet, noch eine Portion Bilin zurück, wiewohl sehr wenig Verhältniss zu der angewandten Menge von Galle.

Der pflasterähnliche Niederschlag wurde in wenigem verantem kaustischen Ammoniak aufgelöst und damit zur Hogdicke verdunstet. Von einer kleinen Menge Wassers wurde r Rückstand klar aufgelöst, aber beim Verdünnen damit gebt. Dann wurde die Flüssigkeit so weit verdünnt, dass ungefähr ihre 100fache Gewichtsmenge Wasser hinzugesetzt orden war, und gekocht, bis nur noch 1/4 der Flüssigkeit rig war. Während dessen entstand ein reichlicher weisser iederschlag, welcher nicht zusammenbackte und beim Erlten zu Boden sank. Die Flüssigkeit ging klar und gelbh durch und gab bei Wiederholung des Verdunstens und eicher Behandlung nichts mehr von diesem Niederschlag.

Der weisse Niederschlag wurde in Ammoniak, in kleinem eberschuss zugesetzt, aufgelöst und die Lösung mit Chlorbaum versetzt, welches einen weissen Niederschlag gab, der eder in der Kälte noch Wärme zusammenbackte und fast ganz löslich war in kochendem Wasser, womit er gewaschen wurde. ieser Niederschlag wurde darauf kochend mit kohlensaurem atron zersetzt, welches kohlensaure Baryterde ungelöst zurückss, und aus der filtrirten Lösung fällte Salzsäure einen weisn flockigen, nicht zusammenbackenden Körper; ich nenne ihn *Cholansäure (Acidum cholanicum)*. Diese Säure hat folende Eigenschaften: Sie ist nach dem Trocknen weiss, erdig, färbend, geruch- und geschmacklos, schmilzt erst bei einer deutend höheren Temperatur als + 100° und giebt dabei ein enig Wasser aus. Sie erstarrt zu einer klaren, farblosen, rchscheinenden Masse; brennt wie ein Harz; geht bei der ocknen Destillation über in Gestalt eines dicken Oels von brenzchem Geruch, während in der Retorte ein wenig Kohle zuckbleibt. Das übergegangene Oel röthet Lakmuspapier, ein heil davon erstarrt wieder. Mit Wasser gekocht, schmilzt e darin nicht und löst sich in äusserst geringem Grade darin uf. Das Wasser trübt sich beim Erkalten, ohne sich zu klären,

und reagirt kaum merklich auf Lakmuspapier. Von Al
wird sie in der Kälte schwierig aufgelöst, in der Wärme
leicht, worauf sich beim Erkalten einige krystallinische 1
absetzen. Während der auch sehr langsamen, freiwi
Verdunstung setzt sich die Cholansäure in Gestalt einer
losen, durchscheinenden, harzähnlichen Substanz ab. In A
ist sie wenig löslich. Aus der Aetherlösung, in offener
verdunstet, setzt sie sich erdig ab; wird aber das Glas mit
Glasscheibe bedeckt und geschieht die Verdunstung sehr
sam, so bleibt sie in Gestalt von kleinen Krystallen zurüc

Sie ist eine sehr schwache Säure, aber sie entwickelt
lensäure aus kohlensauren Alkalien und wird aufgelöst.
Verbindungen mit Alkalien schmecken bitter, sind nach
Verdunsten farblos, gummiähnlich, in Alkohol und Wasser
löslich. Wird kohlensaures Alkali in hinreichender Men
ihrer Auflösung gesetzt, so werden sie dadurch ganz a
fällt, so dass in der alkalischen Flüssigkeit nichts zurück
Der Niederschlag bildet eine weiche zähe Masse. Das
moniaksalz wird beim Kochen mit Wasser zersetzt, so
Säuren aus der filtrirten Flüssigkeit nichts mehr fällen. Ab
abgeschiedene Säure enthält ein wenig Ammoniak. Ihr I
salz ist erdig, unlöslich in Wasser, wenig löslich in A
von 0,84. Wird es mit diesem angerührt und Kohlensä
durch das Gemisch geleitet, so bekommt man abgeschie
kohlensauren Baryt und ein saures Salz in dem Alkohol
gelöst, welches während der freiwilligen Verdunstung al
weisse, warzenartige Masse abgesetzt wird.

Wird die Cholansäure lange mit überschüssigem k
schem Kali gekocht, so verändert sie sich nicht, sondern sie
darauf durch Säuren unverändert wieder ausgefällt werden.
man sie aber mit Salzsäure, so erhält man, wiewohl sie
sichtbare Veränderung erleidet, nach einer Weile einen i
treff der Eigenschaften bedeutend veränderten Körper, der
nicht mehr mit Alkalien verbindet und äusserst wenig a
löst wird von kochendem Alkohol, welcher sich beim Er
nicht trübt, aber bei freiwilliger Verdunstung einen we
erdigen Körper zurücklässt, ähnlich dem, welcher nach
freiwilligen Verdunstung einer Lösung von Dyslysin zurück

Die Lösung des Ammoniaksalzes, aus welcher die Cholansäure durch Kochen ausgefällt worden war, wurde concentrirt und darauf mit Salzsäure gefällt. Die pflasterähnliche Masse wurde mit Aether behandelt, welcher sich davon gelblich färbte. Der Aether wurde mehrere Male gewechselt. Die erste abgegossene Aetherportion, mit der zweiten vermischt, setzte nach 24 Stunden feine Krystallnadeln ab, die der Cholsäure glichen und welche nicht aufgelöst wurden von der neuen Aetherportion, die darauf hinzukam. Als der Aether nichts mehr auflöste, hatte sich die Masse in einen weissen Brei verwandelt. Wenn dieser mit Wasser behandelt wurde, so löste sich darin Bilifellinsäure mit dem Maximum von Bilin auf, die nach dem Verdunsten erhalten wurde, und durch Bleioxyd in reines Bilin und in bilifellinsaures Bleioxyd getheilt werden konnte.

Das Wasser liess ein weisses Pulver zurück, ganz ähnlich der Cholsäure, welches aber eine andere Säure ist, die ich *Fellansäure (acidum fellanicum)* genannt habe.

Als die Aetherlösung abdestillirt, der Rückstand in verdünntem kaustischen Ammoniak gelöst und diese Lösung mit Chlorbaryum vermischt wurde, so fiel ein Gemisch von fellinsaurem, ölsaurem und margarinsaurem Baryt nieder, welches zusammenbackte und pflasterähnlich wurde. Aus der erhaltenen Lösung schoss nach starker Concentrirung fellansaurer Baryt unter dem Erkalten an, und die Mutterlauge enthielt noch ein Gemisch von fellansaurem und fellinsaurem Baryt.

Die Fellansäure hat folgende Eigenschaften: durch Säuren aus den Lösungen ihrer Salze gefällt, bildet sie weisse, nicht zusammenhaftende Flocken, die in der Wärme zu einem farblosen Liquidum schmelzen, welches beim Erkalten hart und halb durchscheinend wird. Nach dem Trocknen bildet der Niederschlag eine weisse, erdige, etwas abfärbende Masse. Sie ist geruch- und geschmacklos, schmilzt äusserst leicht und erstarrt zu einer klaren, farblosen, harten, durchscheinenden Masse, geht bei der trocknen Destillation über in Gestalt eines nicht erstarrenden, sauren Oels und lässt einen leichten, durchscheinenden Anflug von Kohle in der Retorte zurück. Von kaltem Wasser wird sie sehr wenig aufgelöst, jedoch in hinreichender [illegible], um der Mühe werth zu sein, die Lösungen, woraus [illegible] durch Säuren gefällt worden ist, so wie auch das Wasch-

wasser durch Abdampfen zu concentriren. Kochendes Wasser löst mehr davon auf, wird dann beim Erkalten stark weiss getrübt und setzt nach mehreren Tagen einen weissen, dicht zusammenliegenden Niederschlag ab, ohne sich völlig zu klären. Von Alkohol wird sie leicht aufgelöst und bei sehr langsamer Verdunstung krystallisirt daraus erhalten. Von Aether wird sie sehr wenig aufgelöst und schiesst daraus in Gruppen von weichen Nadeln an, wenn die Lösung sehr langsam verdunsten gelassen wird, z. B. in einem hohen, mit einer Glasscheibe bedeckten Glase. Die Krystalle, welche sich aus der Aetherlösung der eben erwähnten pflasterähnlichen Masse absetzen, sind Fellansäure. Ihre Lösungen in diesen Lösungsmitteln röthen alle das Lakmuspapier. Mit Basen bildet sie eigenthümliche Salze, unter raschem Aufbrausen wird sie von kohlensaurem Alkali aufgelöst und durch einen Ueberschuss von kohlensaurem Alkali nicht ausgefällt. Ihre Salze mit Alkalien sind durchscheinend, gummiähnlich und springen beim Trocknen. Sie schmecken bitter, anfangs etwas süsslich. Das Ammoniaksalz wird, nach völligem Austrocknen im Wasserbade, von Wasser wieder klar aufgelöst. Ihr Barytsalz ist schwer löslich in Wasser und schiesst, beim Erkalten einer im Kochen gesättigten Lösung, in federähnlichen Krystallen an. Aus seiner Lösung in Alkohol schiesst es besonders regelmässig in klaren, farblosen Prismen an. Wird die Alkohollösung in der Wärme verdunstet, so setzt sich das Salz als ein Oel ab, welches beim Erkalten erstarrt, aber in kurzer Zeit zeigen sich Krystallisationspuncte auf der Oberfläche, die sich bald weiter erstrecken, und am Ende wird die ganze Masse ein Aggregat von strahligen Krystallen.

Hieraus folgt also, dass die Galle im inspissirten aber nicht völlig ausgetrockneten Zustande eine beständig fortschreitende Metamorphose erleidet, durch welche das Bilin unaufhörlich vermindert wird. Dabei entstehen theils dieselben Producte, die wir vorhin kennen gelernt haben, theils andere. Da das Bilin bereits in der Gallenblase anfängt verändert zu werden, so ist es wahrscheinlich, dass diese Metamorphose gleichartig mit der ist, welche in der *bilis bubula spissata* vorgeht. In diesem Fall müssen Fellansäure und Cholansäure auch in der frischen Galle enthalten sein. Bis jetzt ist es mir jedoch nicht geglückt,

mit einiger Zuverlässigkeit darzulegen, ob sie darin vorkommen oder nicht.

Aus dem nun Angeführten ist es klar, dass die Galle hauptsächlich in ihrem frischen Zustande eine Verbindung von Bilin, Bilifellinsäure, Cholinsäure, fetten Säuren und Gallengrün mit Alkali enthält. Durch diese werden Geschmack, Geruch und chemische Charaktere bedingt. Aber sie enthält auch andere Bestandtheile in kleinen Quantitäten, die ich in einer besonderen Beschreibung der einzelnen Bestandtheile der Galle anführen werde *).

1. Bilin. Es ist, wie wir sahen, der Hauptbestandtheil der Galle. Ich habe im Vorhergehenden die Art beschrieben, wie es sowohl bei der Analyse der Galle mit Schwefelsäure in Alkohol, als auch bei der partiellen Metamorphose der Galle mit Schwefelsäure in Wasser erhalten wird. Bei der Analyse mit Bleiessig bekommt man es theils verunreinigt von dem mit Essigsäure verbundenen Natron der Galle, theils nach der Verdunstung partiell verändert durch den Einfluss der freien Essigsäure, welche nach Ausfällung des Bleioxyds durch Schwefelwasserstoff übrig bleibt.

Ich habe erwähnt, dass Gmelin der erste war, der das Bilin ausser Verbindung mit Fellinsäure dargestellt hat. Er beschreibt es als körnig krystallisirt, mehr süsslich als bitter schmeckend, und nannte es darum *Gallenzucker*. So wie es mit essigsaurem Natron vermischt erhalten wird, sind die Krystalle des Salzes so genau mit Bilin in syrupartiger Form vermischt, dass man das eine leicht mit dem andern verwechseln kann. Verdünnt man jedoch diesen krystallinischen Syrup mit ein wenig Wasser und mischt kohlensaures Kali hinzu, bis das Bilinnatron aus der Flüssigkeit abgeschieden wird, wäscht das Bilinnatron mit einer concentrirten alkalischen Lösung von anhängenden essigsauren Salzen, löst es dann in wasserfreiem Alkohol und fällt das Alkali mit ein wenig Schwefelsäure auf die oben angeführte Weise, so bleibt das Bilin in der Lösung zurück und kann darauf von ein wenig überschüssiger Schwefelsäure und von neugebildeter Fellinsäure mit Bleioxyd gerei-

*) Aus dieser specielleren Beschreibung ist das Folgende entnommen. Die Red.

nigt werden, worauf alle Zeichen von Krystallisation in der verdunsteten Masse verschwunden sind, und man reines Bilin mit dem bereits von mir angeführten Geschmack hat. Gmelin fand, dass sein Gallenzucker mit Säuren, Metallsalzen und Chlor keine Reactionen hervorbrachte. Diess ist auch mit reinem Bilin der Fall. Von den Reactionen, die er in Betreff einer längeren Einwirkung von Schwefelsäure, verdünnter Salpetersäure und Salzsäure anführt, sieht man, dass er bald Bilifellinsäure, bald harzartige Säuren frei von Bilin hervorbrachte.

Dass ein sich so leicht metamorphosirender Körper, wie das Bilin, sich leicht durch Chlor verändern würde, durfte man erwarten. Aber man kann sehr lange Chlorgas einleiten, ohne dass sich die geringsten Spuren von Veränderung zeigen. Das Gas geht durch, die Flüssigkeit riecht nach Chlor und verliert nicht einmal ihren Stich in's Gelbe. Die Flüssigkeit behält noch ihren bittren Geschmack, sie schmeckt aber zugleich sauer, zum Beweis, dass doch Salzsäure gebildet worden ist und eine Reaction stattgefunden hat, wiewohl die Producte davon in der Flüssigkeit löslich sind. Leitet man das Chlor lange durch eine Lösung von Bilin bei einer Temperatur von ungefähr + 60°, so fängt die Flüssigkeit an ihre Farbe zu verlieren und damit wird zugleich das unzerstörte Bilin durch die neugebildete Salzsäure metamorphosirt, es werden Bilifellinsäure und am Ende Fellinsäure und Cholinsäure gebildet, die nun farblos sind, aber bei der Behandlung mit kaustischem Ammoniak in der Wärme eine sehr tief rothgelbe Farbe annehmen. Aus der zur Trockne verdunsteten Masse bekommt man Taurin, welches beim Auflösen des harzartigen Rückstandes in Alkohol ungelöst bleibt.

2. 3. und *4. Fellinsäure*, *Cholinsäure* und *Dyslysin*. Diese machen das aus, was man eigentlich Gallenharz nennen könnte. Was Thénard *Resine de la bile* genannt hat, war nichts anderes als ein Gemisch von Bilifellinsäure und Cholinsäure mit fetten Säuren und mit dem grünen Farbstoff der Ochsengalle. Sein Picromel war Bilifellinsäure, Cholinsäure und fette Säuren, mit einander verbunden. Gmelin zeigte, dass das Bilin aus Thénard's Gallenharz ausgezogen werden könne. Gmelin fällte das in Wasser aufgelöste Alkoholextract der Galle mit Bleizucker, rührte den gewaschenen Niederschlag mit Wasser an und zersetzte ihn mit Schwefelwasserstoff. Die Lösung

Wasser enthielt Bilifellinsäure. Das Schwefelblei wurde mit
cohol ausgezogen, die Lösung mit der Wasserlösung ver-
cht, bis auf ein geringeres Volumen verdunstet, wobei sich viel
fällte. Die Lösung enthielt Bilifellinsäure und das Gefällte
harzartig. Es wurde in sehr wenig Alkohol gelöst und
Lösung mit Aether vermischt. Dabei theilte sich die Flüs-
eit in zwei, von denen die obere eine Lösung von fetten
ren und Fellinsäure in Aether, und die untere, welche er
eine Lösung von Gallenharz in Alkohol hielt, Bilifellinsäure
dem Maximum von Bilin war. Als diese mit Alkohol ver-
nt wurde, blieb eine Substanz zurück, die sich schwierig in
hendem Alkohol löste und beim Erkalten wieder ausschied.
e nannte er *Gliadin*, und hielt sie für eine dem vegetabili-
n Kleber analoge Substanz. So viel aus der Beschreibung
ommen werden kann, könnte diese Substanz Dyslysin ge-
en sein. — Als die Alkohollösung, welche die eben er-
nte Substanz geliefert hatte, abdestillirt wurde, blieb eine
ung mit einer abgesetzten harzartigen Substanz zurück. Die
ung enthielt Bilin und Bilifellinsäure und setzte Cholsäure
die in Krystallen anschoss, welche er auf diese Weise ent-
kte. Was die harzartige Substanz gewesen sei, ist nicht so
t zu vermuthen.

Was Gmelin eigentlich als Gallenharz beschrieben hat,
ein Zersetzungsproduct von Bilin und bestand aus Fellin-
re, Cholinsäure und Dyslysin. Er fällte die Galle, nach Ab-
idung des Niederschlags, welcher mit Bleizucker erhalten
den war, mit Bleiessig, so lange sie noch dadurch getrübt
de. Dieser Niederschlag enthielt, wie wir gesehen haben,
er bilifellinsaurem Bleioxyd, basische Salze von Bleioxyd
Salzsäure und Phosphorsäure. Der Niederschlag wurde mit
igsäure und Wasser übergossen und durch Schwefelwasser-
f zersetzt, wobei sich das Schwefelblei ohne eine bemerkens-
rthe Portion von dem Organischen, was sich insgesammt
löste, abschied. Diese filtrirte Lösung wurde durch Verdunsten
centrirt, wobei der Salzsäuregehalt darin allmählig das Bilin
tamorphosirte, die Flüssigkeit wurde sehr sauer, es setzte
h Gallenharz daraus ab, und aus der sauren Flüssigkeit wurde
ch mehr Gallenharz und am Ende Taurin erhalten. Diese
letamorphose wird vermieden durch das von mir angewandte

Verfahren, den Bleiniederschlag mit kohlensaurem Alkali zu zersetzen und die Bilifellinsäure mit einer stärkeren Säure zu fällen. Gmelin war sehr nahe daran, die richtige Natur der Bilifellinsäure zu entdecken. Er fand nämlich, dass sie, in wenig Alkohol gelöst und daraus durch Aether gefällt, etwas ganz anderes wiedergab, und bemerkte, dass das Gallenharz, welches er für identisch mit der Bilifellinsäure hielt, nach der Behandlung mit Aether seine Natur gänzlich verändert hatte; aber er dehnte seine Untersuchung darüber nicht weiter aus.

5. *Cholsäure* (*acidum cholicum*) wurde von Gmelin auf die eben angeführte Weise erhalten. Demarçay hat gelehrt, sie in jeder beliebigen Menge zu bereiten, durch Metamorphose des Bilins beim Kochen mit kaustischem Alkali. Demarçay bereitet sie aus dem Alkoholextract der Galle, löst dieses in Wasser und kocht die Lösung mehrere Tage hindurch mit einem Ueberschuss von kaustischem Kali, wobei sie mit Wasser verdünnt wird, so oft die Flüssigkeit zu concentrirt wird und eine pflasterähnliche Masse abzusetzen anfängt. Da es jedoch in diesem Fall nur das Bilin ist, welches die Bildung der Cholsäure veranlasst, so kann man sie auf diese Weise niemals rein bekommen, sondern mit fetten Säuren, Fellinsäure, Cholinsäure u. s. w. vermischt. Im Anfange, wo noch viel unverändertes Bilin übrig ist, kann man, wenn dann die Operation unterbrochen wird und man das sich abscheidende Bilinkali in Wasser löst und mit Essigsäure fällt, ziemlich reine Cholsäure bekommen, weil das noch unzersetzte Bilin die harzartigen und fetten Säuren in Auflösung zurückhält; hat man aber einmal das Bilin grössentheils zerstört, so fallen jene mit der Cholsäure nieder, wodurch die Reinigung der Säure schwierig und selbst unsicher wird. Am besten fällt man deswegen die Galle zuerst mit Bleiessig, welcher auf ein Mal alle fremden Stoffe organischen Ursprungs abscheidet, nicht aber das Bilin, filtrirt, fällt das Bleioxyd mit kohlensaurem Kali, scheidet das kohlensaure Bleioxyd ab, setzt darauf kaustisches Kali oder Natron im Ueberschuss zu und kocht so lange, als die sich entwickelnden Wasserdämpfe noch Ammoniak enthalten. Darauf concentrirt man die Flüssigkeit, so, dass sich das cholsaure Kali aus der Flüssigkeit abscheidet, die nach dem Erkalten abgegossen wird. Das cholsaure Kali wird nun in Wasser aufgelöst und mit Essigsäure

der Salzsäure gefällt. Die Cholsäure fällt dann in durchscheinenden, weissen Flocken nieder, die bald krystallinisch werden. Sie wird auf ein Filter genommen, auf dem sie sich leicht auswaschen lässt. Nach dem Trocknen bildet sie eine zusammenhängende, glänzende Masse, die aus äusserst feinen Krystallen zusammengewebt ist und leicht von dem Papier ablässt.

Gmelin giebt von der Cholsäure folgende Beschreibung: Sie krystallisirt in feinen Nadeln, die sich, zwischen Löschpapier gepresst, zu einem schwach seidenglänzenden Blatte zusammendrücken lassen. Sie schmeckt zugleich süss und scharf. Beim Erhitzen schmilzt sie zuerst zu einem braunen, ölartigen Liquidum, bläht sich dann auf, riecht anfangs wie gebranntes Horn und nachher etwas aromatisch, verbrennt mit leuchtender, russender Flamme und lässt ein wenig Kohle zurück, die mit Hinterlassung einer Spur von Asche leicht verbrennt. Bei der trocknen Destillation giebt diese Säure viel von einem braunen, dickflüssigen, brenzlichen Oele und eine blassgelbe ammoniakalische Flüssigkeit. Hiernach enthält sie also Stickstoff in ihrer Zusammensetzung. In kaltem Wasser ist sie sehr wenig löslich, etwas mehr in kochend heissem. Diese Auflösung ist farblos und röthet stark Lakmuspapier. In Alkohol dagegen ist sie leicht löslich. Von Schwefelsäure wird sie aufgelöst und daraus wieder durch Wasser gefällt. In der Wärme wird diese Auflösung gelbbraun und setzt einen bräunlichen Niederschlag ab. Wasser schlägt dieselbe nachher noch ferner in hellgelben Flocken nieder. Von rauchender Salpetersäure wird sie leicht aufgelöst, aber dabei zersetzt, indem sich das Gemisch erhitzt und Stickstoffoxydgas entwickelt. Beim Erkalten setzt sich daraus nichts ab, aber Wasser schlägt weisse Flocken nieder. Auch Ammoniak bewirkt einen Niederschlag, welchen dasselbe bei grösserem Zusatze wieder auflöst.

Die nach Demarçay's Methode dargestellte Cholsäure ist von Dumas analysirt worden, der sie zusammengesetzt fand aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff . . .	68,5	42	68,8
Wasserstoff . . .	9,7	72	9,6
Sauerstoff	21,8	10	21,6.

Das Atomgewicht 4663,4 ist nicht durch Versuche über die Sättigungscapacität controlirt worden und also in hohem Grade unsicher. Zwischen dem Resultat von Dumas's Analyse und der Angabe von Gmelin, dass die Cholsäure bei der trocknen Destillation Ammoniak entwickele, ist ein offenbarer Widerspruch. Entweder hat also Dumas den Stickstoffgehalt übersehen, oder es ist Dumas's und Gmelin's Cholsäure nicht einerlei Körper, was ich zu vergleichen noch nicht Gelegenheit hatte.

Die von der Cholsäure gebildeten Salze sind im Allgemeinen auflöslich und zeichnen sich durch einen zuckersüssen Geschmack aus. Aus der Auflösung derselben in Wasser wird die Säure durch stärkere Säuren in grossen, weissen, käseartigen Flocken gefällt. Sie treibt auch in der Kälte aus den kohlensauren Alkalien die Kohlensäure unter lebhaftem Aufbrausen aus. Cholsaures Natron ist eine farblose krystallinische Salzmasse, unveränderlich in der Luft, und in Wasser leicht löslich. Cholsaures Ammoniak wird beim Abdampfen sauer und hinterlässt dann eine farblose, durchsichtige, gummiartige Masse, die sehr süss schmeckt und sich leicht in Wasser löst. Die Auflösung der Cholsäure in Wasser wird nicht von salpetersaurem Silberoxyd, salpetersaurem Quecksilberoxydul, Quecksilberchlorid, schwefelsaurem Kupferoxyd, Eisenchlorid, Zinnchlorid oder neutralem essigsauren Bleioxyd gefällt, aber von dem basischen essigsauren Bleisalze etwas getrübt.

6. *Biliverdin*, Gallengrün, wird erhalten, wenn man eine Lösung von eingetrockneter Galle in Alkohol mit einer Lösung von Chlorbaryum in kleinen Portionen vermischt und umschüttelt, so lange noch ein Niederschlag erfolgt. Man bekommt einen dunkelgrünen Niederschlag, der auf ein Filter genommen und gewaschen wird, erst mit Alkohol und darauf mit Wasser, worin er unlöslich ist. Dieser Niederschlag wird nicht in einer Lösung in Wasser gebildet, weil das Bilin den gebildeten Biliverdinbaryt in Wasser löslich macht. Der Niederschlag wird noch feucht mit verdünnter Salzsäure übergossen, welche die Baryterde auszieht und Biliverdin zurücklässt. Er ist nur mit wenig Fett vermischt, welches man mit Aether auszieht, in dem sich jedoch auch ein kleiner Theil von dem Biliverdin gleichzeitig auflöst. Das Zurückbleibende wird mit kaltem wasserfreien Alkohol behandelt, welcher sich davon grünbraun färbt, der aber

en grünen, in kaltem Alkohol unlöslichen Rückstand zurück-
st. Die Lösung in Alkohol, der freiwilligen Verdunstung
erlassen, lässt das Biliverdin in Gestalt eines fast schwarz-
unen, erdigen Körpers zurück. In der Wärme verdunstet,
det es einen glänzenden, durchscheinenden, dunkelgrünen
berzug.

Das in Alkohol Unlösliche löst sich in kohlensaurem Al-
li mit ganz gleicher Farbe auf. Es enthält Biliverdin, ver-
nden mit einem Thierstoff, dessen Natur noch nicht genauer
stimmt worden ist.

Das Biliverdin besitzt folgende Eigenschaften: Es ist grün-
aun, pulverförmig, geruch- und geschmacklos, wird beim
ühen zerstört, ohne zu schmelzen und ohne ammoniakalische
oducte zu liefern, aber mit Zurücklassung von vieler, poröser
ohle. In Wasser ist es unlöslich, von kaustischen und koh-
nsauren Alkalien wird es leicht mit grüner Farbe aufgelöst
d daraus durch Säuren in dunkelgrünen Flocken gefällt. In
hlensaurem Ammoniak gelöst und freiwillig eintrocknen ge-
ssen, verliert es das Ammoniak und wird darauf unlöslich
Wasser. Durch doppelte Zersetzung kann es mit anderen
asen verbunden werden. Sein Farbenton variirt, manche Galle
thält es ganz grasgrün. Von Alkohol wird es aufgelöst, aber
geringer Menge, und daraus nicht durch Wasser gefällt. Die
ösung wird durch Wasser klar gelblichgrün. In einer con-
ntrirten Alkohollösung ist es beim Durchsehen fast roth. Von
ether wird es auch aufgelöst, meistentheils mit rother Farbe.
ie Lösung ist tief gefärbt, enthält aber sehr wenig. Es ver-
ndet sich auch mit Fett, welches damit grün wird, und färbt
ter günstigen Umständen verschiedene Thierstoffe grün oder
elb, wozu eine äusserst geringe Menge Biliverdin erfordert
ird. Von Schwefelsäure und Salzsäure wird es mit schöner
rüner, und von concentrirter Essigsäure mit rother Farbe
fgelöst. Es ist darin sehr leicht löslich. Salpetersäure fällt
s Biliverdin aus seiner Verbindung mit Alkalien so wie
dere Säuren; kommt ein Ueberschuss von Salpetersäure hinzu,
wird es allmählig zerstört und die Lösung gelb. Die in
lkohol unlösliche Modification, welche das Bilin mit einem
hierstoff verbunden enthält, lässt diese dabei farblos und
ockig zurück.

Diese Eigenschaften des Biliverdins stimmen in Allem mit denen des Chlorophylls überein, so dass ich entschieden bin dasselbe als damit identisch zu betrachten, und ich habe es aus verschiedenen Gallen in allen drei Modificationen des Chloro phylls erhalten. Das jetzt Angeführte gilt natürlicher Weise nur für das Biliverdin aus Ochsengalle, vielleicht auch für das aus der Galle anderer grasfressender Thiere. Aber in der Gall fleischfressender Thiere besitzt es ganz andere Eigenschaften oder es ist darin mit noch einem anderen Farbstoff verknüpf von dem man es bis jetzt noch nicht geschieden hat. Da ic noch nicht Gelegenheit hatte, darüber selbst einige Versuch anzustellen, so muss ich nach Angaben Anderer berichten.

Bisweilen kommt in der Galle eine gelbe Substanz aufge schlämmt vor, die dann leicht Ursache zu Verhärtungen wir und eine eigenthümliche Classe von Gallensteinen ausmach Thénard machte zuerst aufmerksam darauf. Er fand sie i der Menschengalle in Gestalt eines gelben Pulvers aufgeschlämm welches er *matière jaune de la bile* nannte, und von dem zeigte, dass es dieselbe Substanz sei, welche man in den Ga lensteinen von Ochsen finde und auch bei einem im Jard des Plantes zu Paris verstorbenen Elephanten gefunden hab bei dem sie eine in dem Lebergallengang angesammelte Mas von $1\frac{1}{2}$ Pfund Gewicht ausmachte.

Zur Darlegung der Beschaffenheit dieser Substanz wer ich Gmelin's Untersuchung eines Ochsen-Gallensteins anfü ren, wovon sie den Hauptbestandtheil ausmachte. Er liess si leicht zu einem hell rothbraunen Pulver reiben. Kochender A kohol zog daraus nur wenig Fett aus und färbte sich ge Kaustisches Ammoniak löste eine geringe Menge davon a das beste Lösungsmittel dafür war aber Kalihydrat. Die dur Digestion erhaltene Auflösung war hellgelb und wurde dur Sauerstoff-Absorption aus der Luft grünlichbraun. Mit Salp tersäure stark übersättigt, zeigte diese Auflösung eine Reacti die für den Farbstoff der Galle charakteristisch ist; setzt m nicht zu viel Säure auf einmal hinzu, indem man wohl u mischt, so wird die Flüssigkeit zuerst grün, darauf blau, vi lett und zuletzt roth, und diese Farbenveränderung geht inne halb weniger Secunden vor sich. Nach einer Weile verschwin auch die rothe Farbe, die Flüssigkeit wird gelb und die Eige

ten des Farbstoffes haben sich nun gänzlich verändert. Es
f nur einer sehr geringen Menge Farbstoff, um diese Reac-
eutlich merkbar zu machen, und sie findet nicht allein mit
sondern auch mit Blutwasser, Chylus, Serum, Urin und
n Flüssigkeiten statt, wenn sie bei der Gelbsucht eine
Farbe angenommen haben, und ist daher das sicherste
kungsmittel für die Gegenwart von Galle oder ihres
offs. Die Auflösung des Farbstoffs in Kali wird von
vasserstoffsäure in dicken dunkelgrünen Flocken gefällt,
ichher zeigt die Flüssigkeit nur einen schwachen Stich
üne. Der niedergeschlagene Farbstoff löst sich nach dem
schen und Trocknen in Salpetersäure mit rother Farbe,
Blau oder Violett dazwischen, auf, und die rothe Farbe
ald in die gelbe über. Der durch Salzsäure bewirkte
grüne Niederschlag löst sich sehr leicht und mit gras-
Farbe sowohl in Ammoniak als Kali auf. Die Ursache
der Galle oft vorgehenden Farbenveränderungen von
Braun und Grün, scheinen auf der Oxydation des Farb-
zu beruhen, wobei er von Gelb in Grün übergeht und
in Alkali leichter löslich wird. Galle, mit einer Säure
t und in Berührung mit der Luft gelassen, wird nach
Tagen völlig grün. Gmelin vermischte Hundegalle, die
un ist, mit Salzsäure in einer an einem Ende zugeschmol-
und über Quecksilber umgestürzten Glasröhre. Auf diese
vor dem Luftzutritte geschützt, blieb die Farbe des Ge-
s unverändert; so wie aber Sauerstoffgas hinzugelassen
färbte es sich grün, zuerst an der Berührungsfläche mit
ise und nachher durch und durch, indem die Galle dabei
bes Volumen Sauerstoffgas absorbirte. Hieraus folgt also,
ntweder hier der gelbe von Gmelin untersuchte Stoff
lin enthalten hatte, oder auch, dass dieses ein Product
etamorphose des gelben Stoffs ist. Denn mit dem Bili-
aus Ochsengalle kann weder diese Reaction noch die
petersäure hervorgerufen werden. Chlor bringt dasselbe
spiel wie Salpetersäure hervor, jedoch weniger lebhaft;
au ist kaum merklich, sondern die Farbe geht gleich von
n Roth über, und ein Ueberschuss von Chlor zerstört
rbe der Galle gänzlich und bleicht dieselbe unter Bildung
weissen Trübung.

Nicht allein die Galle von fleischfressenden Säug[...] sondern auch von Vögeln, Fischen und Amphibien, bring[...] Salpetersäure die erwähnte Farbenveränderung hervor, u[...] achtet die ursprüngliche Farbennüance der Galle nicht [...] bei verschiedenen Thierarten, sondern auch bei Individuen [...] selben Species ungleich ist. Die Hundegalle z. B. ist gelb[...] kaum mit einem Stich in's Grüne, die Ochsengalle grün[...] Bräunliche und die Galle der Vögel mehrentheils smarag[...]

Wenn man in Galle, nachdem man damit durch zuge[...] Salpetersäure eine gewisse Farbennüance erhalten hat, de[...] gesetzten Ueberschuss von Salpetersäure mit Alkali übers[...] so verschwindet die Farbe und wird von grüner Galle b[...] gelb, und von blauer oder violetter blass gelbgrün. Eine [...] zugesetzte Säure stellt dann die verschwundene Farbenn[...] wieder her. Hundegalle, mit Salpetersäure in einem Gl[...] linder blau gemacht, mit Alkali übersättigt und dann, ohne [...] rühren, mit concentrirter Schwefelsäure versetzt, zeigt das [...] benspiel des Regenbogens; zunächst über der farblosen Sc[...] felsäure liegt eine rosenrothe Schicht, darüber eine blaue, [...] eine grüne und zuletzt eine grünlichgelbe.

7. *Bilifulvin* habe ich eine noch problematische, au[...] *bubula spissata* erhaltene, krystallisirte, rothgelbe Substan[...] nannt, die ich noch nicht gehörig zu studiren Gelegenheit [...] Nachdem die Alkohollösung der Galle mit Chlorbaryum a[...] fällt worden, giebt eingetropftes Barytwasser einen neuen [...] derschlag, der im ersten Augenblick braun ist, aber seine [...] verändert und grün wird, worauf er braun und am Ende b[...] gelb niederfällt. Wird er nun auf ein Filter genomme[...] gewaschen, zuerst mit Alkohol und darauf mit Wasser, s[...] sich in diesem ein grosser Theil, und auf dem Filter bleil[...] liverdin-Baryt zurück.

Die durchgegangene Lösung, mit Bleizuckerlösung ve[...] giebt einen dunklen graugrünen Niederschlag und wird [...] gelb. Nun wird sie mit Bleiessig gefällt; aber sie [...] nicht so ausgefällt werden, dass sie ganz ihre Farbe [...] liert. Wenn der Niederschlag zu Boden gesunken ist, [...] er sich aus zweien gemischt, von welchen der eine ro[...] und schwer ist und zu unterst liegt. Oben darauf lieg[...] nur gelblicher und leichterer Niederschlag, der jedoch nic[...]

..enerheit mechanisch abzuscheiden ist. Wenn sie abfiltrirt, ..ewaschen und darauf mit Schwefelwasserstoff zersetzt wer..en, so bekommt man eine gelbe Lösung, die verdunstet ein ..othbraunes Extract zurücklässt. Wird dieses in Alkohol auf..gelöst und die Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen, ..o schiessen daraus zuerst kleine rothgelbe Krystalle an, um ..welche sich dann bei fortgesetzter Verdunstung ein braunrothes ..Extract bildet. Diese Krystalle sind es, die ich Bilifulvin ge..nannt habe.

Der Niederschlag, welcher durch Bleizucker erhalten wird, ..enthält neben dem Biliverdin noch einen anderen Bestandtheil ..der Galle. Wird dieser Niederschlag mit kohlensaurem Natron ..gekocht, so bekommt man eine dunkelgrüne Lösung, die beim ..Erkalten gelatinirt. Kochend heiss kann sie von kohlensaurem ..Bleioxyd abfiltrirt werden. Die gelatinirte Masse, auf ein Filter ..gebracht, lässt eine dunkelgrüne Flüssigkeit durchgehen und ..die Gallert bleibt auf dem Papier zurück, ein wenig grün ge..färbt. Beim Waschen fällt sie zusammen und löst sich etwas ..it gelber Farbe auf. Dieses Waschwasser gelatinirt nach der ..Concentrirung in der Wärme und enthält also dieselbe Substanz. ..ach dem Trocknen hat man eine blassgrüne, durchscheinende ..aut auf dem Papier, die sich leicht ablösen lässt und blass ..asgrün ist von einem Hinterhalt von Biliverdin. Sie löst sich .. kochendem Wasser mit gelber Farbe und Zurücklassung von ..n wenig grünem Fett. Aus dieser Lösung, mit Salzsäure ..rmischt, fällt vor dem Gelatiniren der aufgelöste Thierstoff in ..eissen Flocken, die nach dem Auswaschen weiss sind, mit ..nem Stich in's Grüne. Dieser Stoff, welcher so eigene cha..kteristische Eigenschaften zu haben scheint, ist nichts ande..s als Margarinsäure, und der gelatinirende Körper ist das ..margarat des Alkali's, entstanden durch das Unvermögen der ..äure, mit kohlensaurem Alkali ein neutrales Salz zu geben. ..er mit Säure ausgefällte gelatinöse Körper setzt, in wenig ..chendem Alkohol gelöst, Krystalle von Margarinsäure ab.

8 und *9*. *Fellansäure* und *Cholansäure* sind bereits be..hrieben. Ob sie sich auch in frischer Galle finden, ist noch ..roblematisch.

XV.

Vergleichende Untersuchung über umgeschmolzenen Gussstahl und Silberstahl.

Von

Dr. L. Elsner.

Es hat der mit $1/500$ Silber legirte Stahl von Stodart und Faraday eine gewisse Berühmtheit erlangt. Seine ausgezeichnet guten Eigenschaften soll er dem geringen Antheil des mit ihm legirten Silbers verdanken. Es hat weder an Chemikern noch an Technikern gefehlt, die der Meinung waren, der genannte geringe Silberzusatz sei eben gerade nicht wesentlich zur Erzeugung eines recht guten Stahls. Unter diesen mögen die Worte des Hrn. Geheimen Ober-Berg-Raths Dr. Karsten hier ihren Platz finden. In seinem *Handbuche der Eisenhüttenkunde, 2te Aufl., 1828, Th. 4, S. 523* ff. sagt er über den mit anderen Metallen legirten Stahl, wie folgt: „Es dürfte sich indess in der Folge noch mehr ergeben, dass solche Legirungen nur in höchst seltenen Fällen die Eigenschaften eines an sich guten Stahls verbessern, einem schlechten Stahl aber niemals bessere Eigenschaften mittheilen können. In einzelnen wenigen Fällen mögen sie dazu dienen, einem harten, d. h. viel Kohle enthaltenden Stahl auf eine mechanische Weise eine etwas grössere Festigkeit zu geben. Ein viel besseres Mittel zu diesem Zweck wird das Ausglühen des Stahls in starker und anhaltender Glühhitze vor der weitern Bearbeitung sein.“

Ferner ist eben so bekannt, dass schon in der Mitte des vorigen Jahrhunderts in England ein vortrefflicher Stahl durch blosses Umschmelzen ohne allen Metallzusatz erhalten wurde*). Nachstehende vergleichende Untersuchungen, mit umgeschmolzenem Gussstahl und Silberstahl angestellt, haben demnach den Zweck nachzuweisen, ob man in der That berechtigt sei, einen so auffallend grossen Unterschied rücksichtlich der Güte beider Stahlsorten anzunehmen. Zur Vergleichung beider Stahlsorten wurden $8\frac{1}{2}$ Loth in kleine Stücke zerschlagener Quadrat-Gussstahl, wie er, in kleine Stücke ausgereckt, im Handel vorkommt,

*) Handbuch der angewandten Chemie, von J. Dumas, übersetzt von F. Engelhardt, B. III. Art. *Stahl.*

t $^{1}/_{500}$ reinem, zu Blech ausgewalztem und in Stückchen rschnittenem Silber im bedeckten Charmottetiegel zwei Stun-n lang im Gebläseofen mittelst Coaks erhitzt und dann im iegel bis zum Erkalten gelassen.

Die Masse war zu einem vollständigen Klumpen geflossen d zeigte auf ihrer Oberfläche das gestrickte Ansehen des eiskobalts. Ganz auf dieselbe Weise wurden 8⅓ Loth des-lben Gussstahls für sich allein ohne Silberzusatz umgeschmol-en, und auch hierbei zeigte der völlig geflossene Klumpen auf iner Oberfläche die Tendenz zu krystallisiren sehr deutlich.

Beide Sorten wurden nun ganz unter denselben Bedingun-en, nachdem sie vor der Schmiedeesse zu dünnen Stäbchen usgestreckt worden waren, gehärtet. Bevor ich die verglei-hende Uebersicht der Eigenschaften beider Stahlsorten angebe, emerke ich noch, dass, um den Stahl auf seinen geringen Ge-alt an Silber zu prüfen, ich etwa 3 Grammen des Stahls in iner Salpetersäure auflöste, welches schon bei der gewöhnli-hen Temperatur sehr bald stattfand. Die Auflösung mit Aetz-mmoniak im Ueberschuss versetzt und die stark ammoniakali-che Flüssigkeit von dem niedergefallenen Eisenoxyde abfiltrirt, ab, mit Salzsäure versetzt, eine weisse molkige Trübung, die ich durch Schütteln wieder auflöste und nach genauer Sätti-ung des Aetzammoniaks bleibend erschien.

Bei einer sorgfältigen und öfter wiederholten Vergleichung es Aggregatzustandes der 3 Stahlsorten unter einander, näm-ch des gewöhnlichen Quadrat-Gussstahls, des umgeschmolzenen ussstahls und des Silberstahls, ergab sich Folgendes.

Ungehärteter Gussstahl zeigte eine graue in's Weisse ge-ende Farbe, sein Gefüge war feinkörnig, allein bei recht enauer Vergleichung mit dem umgeschmolzenen Gussstahl und em Silberstahl zeigte sich der Aggregatzustand weniger fein-örnig als bei den letztgenannten; auch die Farbe der letztern ar mehr weiss in's Graue übergehend. Beide zeigten ausser-em einen sehr milden Glanz auf ihren frischen Bruchflächen. Eben so verhielt es sich auch mit dem Aggregatzustande der gehärteten Stahlsorten; bei dem umgeschmolzenen Gussstahl nd dem Silberstahl war, auch durch die Loupe betrachtet, urchaus nur eine ganz gleichförmige Bruchfläche zu bemer-en, der Bruch war ein völlig dichter; beim gehärteten, nicht

umgeschmolzenen Stahl war dagegen doch, wenn auch verschwindend, noch ein sehr feinkörniger Aggregatzust zu bemerken. Beide Stahlsorten, der umgeschmolzene so w als der Silberstahl, zeigten auch, sowohl die ungehärteten die gehärteten Proben, unter einander verglichen, ganz gleic Härte. — Die ungehärteten Proben beider Sorten ritzten nämlic Flussspath, die gehärteten Proben ritzten tief in Glas, ja s ritzten noch Feldspath. Das vergleichende Resultat der spe Gewichts-Bestimmung der drei Stahlsorten unter einander b 11° C. war nachstehendes:

1.	Ungehärteter Gussstahl	7,9288
	Gehärteter Gussstahl	7,6578.
2.	Ungehärteter umgeschmolzener Gussstahl	8,0923
	Gehärteter - -	7,7647.
3.	Silberstahl, ungehärtet	8,0227
	- gehärtet	7,9024.

Es ergiebt sich hiernach, dass die Dichtigkeit des umg schmolzenen Gussstahls sowohl als die des Silberstahls etw grösser ist, als die des Gussstahls, der zur Darstellung beid verwandt worden war; eben so, dass die Dichtigkeit der gehä teten Stahlsorten eine etwas geringere ist als die der ungehä teten, eine Thatsache, die schon von Lewis, Faraday u Anderen nachgewiesen ist, aber doch wohl verdient bei dies Versuchen hervorgehoben zu werden. Mein Freund, Hr. T Böttger, der eine grosse Reihe von Kohlenstoff-Analysen d verschiedenen Stahl- und Eisensorten anzustellen Gelegenheit hat bestimmte nach der von Berzelius in neuerer Zeit angeg benen Methode (s. Poggendorf's *Annalen Bd. XLVI, S. 4* durch Kupferchlorid den Kohlenstoffgehalt der beiden Stahlso ten, nämlich des gehärteten umgeschmolzenen Gussstahls u des gehärteten Silberstahls, und fand folgendes Resultat. D umgeschmolzene Gussstahl gab einen Kohlenstoffgehalt v 1,5776 %, der Silberstahl von 1,6592 %, der Gussstahl, welch zur Darstellung beider Sorten Stahls gedient hatte, gab ein Kohlenstoffgehalt von 1,75801 %. — Aus den angeführten Th sachen ergiebt sich demnach, dass umgeschmolzener Gussst und Silberstahl, beide aus einem und demselben Gussstahl b reitet, in ihren physikalischen Eigenschaften sowohl als ihrer chemischen Zusammensetzung so gut wie völlig glei

verhalten und übereinstimmen, wodurch sowohl die Ansicht des Hrn. Geheimen Ober-Bergraths Dr. Karsten über Stahlsorten, wie ich solche oben angeführt habe, als auch längst bekannte Erfahrung, dass der Gussstahl durch blosses Umschmelzen ohne allen Metallzusatz bedeutend an Güte gewinne, als begründet erscheint. Diesem meinen erhaltenen Resultat hat Hr. Schauer, Lehrer in der Werkstatt des Königl. Gewerbinstituts, der durch längern Aufenthalt in England Gelegenheit hatte, sich über die Verfertigung der verschiedenen Stahlsorten in Kenntniss zu setzen, die Güte, nachstehende Bemerkungen beizufügen.

Nachschrift des Hrn. Schauer.

Ueber die Anwendung des Silberstahls in der Technik lässt sich im Allgemeinen wenig sagen, da derselbe seither als Rarität gehalten wurde. Er fand in dieser Beschränktheit, da er käuflich fast gar nicht zu haben war, noch am meisten bei den Graveurs und Kupferstechern Anwendung, besonders bei letztern dann, wenn sie in Stahlplatten arbeiteten, und bei solcher Gelegenheit lässt sich auch fast einzig bestimmen, ob das Material, welches zur Verarbeitung (in diesem Falle zu Grabsticheln) verwendet wurde, schlecht oder gut war. In vielen Fällen soll der Silberstahl wesentlich besser als gewöhnlicher englischer Gussstahl sich gehalten haben, wenn es gleich Thatsache ist, dass man zuweilen auch Stahlwerkzeuge hatte, die den aus Silberstahl gefertigten und unter gleichen Umständen angewendeten gar nicht nachstanden.

Meine vieljährige technische Erfahrung und mein diesem Gegenstand geschenktes Interesse bestimmen mich jedoch, die Legirung von Silber, Nickel etc. mit Stahl, zur Erzeugung eines *bessern* Stahls, als gar nicht unbedingt nothwendig zu betrachten; dagegen nehme ich an, dass durch die zur Legirung nothwendig stattfindende Umschmelzung der Stahlmasse eine dichtere Masse entsteht, welche einen andern Aggregatzustand besitzt, und dass in diesem der wirkliche Grund der bessern Eigenschaften der umgeschmolzenen Masse oder des erzeugten Silberstahls liegt. Auf rein mechanischem Wege lässt sich diese Erscheinung der Masse auch noch durch die Vergleichung erweisen, welche sich so vielfach durch die Gegenstände darbietet,

die aus Stahl von gleicher Qualität oder aus einem Stück, in verschiedenen Stärkedimensionen gearbeitet, angefertigt (den. Jeder aufmerksame Stahlarbeiter weiss, dass z. B. G stahl von 1 □Zoll im Querschnitt, gehärtet, nicht die E cität bei der grössten Härte besitzt, auch nicht ein so fe Korn im Bruche zeigt, als solcher, welcher von demse Stück vorsichtig so dünn ausgestreckt wird, dass er etw □Zoll im Querschnitt misst, eine Erscheinung, welche Stahlsorten ohne Ausnahme darbieten. Gleichwohl lässt für diese auffallende Erscheinung nur annehmen, dass (in der damit nothwendig gleichzeitig stattfindenden Verände des Aggregatzustandes seinen Grund findet.

Wenn diese meine Ansicht nicht schon überdiess d vorangegangene wissenschaftliche Untersuchungen geach Männer unterstützt würde, so möchte nur noch hier die mi liche Mittheilung des Hrn. Stubs in Warrington, welcher s sehr guten, sogar ausgezeichneten Stahl auf seinen Stahlwe in Rotherham fertigt, anzuführen sein, der sich dahin ausspr dass er die Verbindung des Silbers und Stahls zur Erzeu eines bessern als des guten Gussstahles nicht für eine Be gung halte, und dass man bei der Convertirung des Eisens d Behandlung mit Charcoals, gemischt mit einem Antheil th scher Kohle (welche letztere bei der gewöhnlichen Berei des Stahls nicht mit in Anwendung kommt), ein Fabricat halte, das in Hinsicht der Feinheit und Härte nichts zu w schen übrig lasse, das aber bei der Anfertigung eine vor tige Behandlung erfordere, nicht in grossen Massen darzust sei, zu dem gewöhnlichen Gebrauch zu kostspielig werde nur einem vorsichtigen Arbeiter zur Verarbeitung überg werden könne.

Schliesslich bemerke ich, dass es eben so interessan wünschenswerth sein würde, Gussstahl auf dem bekan Wege durch Behandlung mit Charcoals, aber in Verbin mit thierischer Kohle, wenn gleich nur in kleinen Quanti zu bereiten und die Resultate dem betreffenden Publicum übergeben.

XVI.

ber das Verfahren zu Unterscheidung s Arsens vom Antimon bei der Marsh'schen Methode und die Auffindung von Metallverbindungen in sehr dunkel gefärbten extractivstoffhaltigen Flüssigkeiten.

Von

Dr. L. ELSNER.

Ich habe im vorigen Jahre eine Methode bekannt gemacht, ch welcher es sehr leicht ist, geringe Mengen von Metallrbindungen in Milch, Milch-Caffee und Chocolade sicher nachweisen. Eine eben so sicher zum Ziele führende Methode nachstehende, wenn nämlich Metallverbindungen in sehr dunl gefärbten extractivstoffhaltigen Flüssigkeiten aufzusuchen id.

Zu diesem Zweck machte ich mir eine sehr concentrirte, llig undurchsichtige dunkelbraune Lösung von Süssholzextract Wasser, setzte zu dieser Flüssigkeit ein gleiches Maass ilch hinzu, säuerte mit etwas Essigsäure an und erwärmte, ıdurch zwar die über dem käsigen Niederschlage stehende üssigkeit völlig klar und durchsichtig wurde, allein sich noch ıun gefärbt zeigte. Ein wiederholter Zusatz von Milch und iure zu der vom Käse abfiltrirten Flüssigkeit brachte keine eitere Entfärbung hervor; eben so verhielt es sich, als ausglühte Kohle mit der zwar klaren, aber doch noch braun färbten Flüssigkeit mehrere Stunden lang bei Digestionswärme Berührung gelassen wurde.

Beide Mittel, die Flüssigkeit zu entfärben, gaben demnach in günstiges Resultat; dagegen führte nachstehende Methode icht und sicher zu dem gewünschten Ziel. Es ist bekannt, ıss Hr. Prof. H. Wackenroder schon vor mehreren Jahren ı Brandes's *Archiv Bd. 39, S. 17—35* und dann im *pharıaceutischen Centralblatt 1831, S. 801* eine Methode veröffentlichte, vermittelst welcher sämmtliche Metalle, mit einziger Ausnahme des Silbers, sie mögen an Sauerstoff, Chlor oder Schwefel gebunden sein, in thierischen Substanzen ausgemittelt werden können. Es ist dieses nämlich die gleichzeitige Anwendung des Chlorkalks mit Salzsäure. Diese Methode ist es,

die ich zur Entfärbung der trübsten Extractauflösungen angewandt habe und welche ein Resultat liefert, das nichts mehr zu wünschen übrig lässt. Man hat nur nöthig, die Extractlösung in einem Becherglase mit etwas Chlorkalk und reiner Salzsäure zu versetzen und, mit einer Glasplatte bedeckt, in ein Sandbad zu stellen; nach einigen Minuten ist die Flüssigkeit völlig entfärbt und geht wasserklar durch das Filter. Das Filtrat dampft man ein, bis alles freie Chlor entwichen ist, verdünnt mit destillirtem Wasser und reagirt nun mit Schwefelwasserstoffgas nach den bekannten Gesetzen auf einen möglichen Metallgehalt. War Silbersalz in der Extractlösung gewesen, so findet sich solches als Hornsilber auf dem Filter und kann auf die bekannte Weise leicht nachgewiesen werden. Der gewöhnliche, vorher aber auf seinen Metallgehalt geprüfte Chlorkalk ist vollkommen zu dem Versuch brauchbar. Ich habe mich durch mehrere Versuche von der Vorzüglichkeit dieser Methode überzeugt und es ist leicht, kleine Mengen von Metallverbindungen auf diese Weise in den dunkelsten Extractlösungen darzuthun. Will man nicht Salzsäure nehmen, so gelingt der Versuch auch, wenn man concentrirten Essig statt jener anwendet. — Bei diesen Versuchen nahm ich zugleich die Prüfung der im vorigen Jahre von Marsh angegebenen Methode der Unterscheidung des Arsen vom Antimon *) mit auf und fand seine Angabe völlig bestätigt. Ich entwickelte nämlich aus Zink und Schwefelsäure Wasserstoffgas, brannte das Gas an, prüfte es nach der bekannten Weise durch eine gerade über die Spitze des Flammenkegels gehaltene reine Porcellanplatte auf Arsen, fand es aber völlig frei davon. Nun wurden sehr kleine Mengen von arseniger Säure und in einem andern Versuche reines, zu diesem Behufe besonders dargestelltes Schwefelarsen (welches ich vorher in Aetzkali löste und dann in die Entwickelungsflasche schüttete), mit demselben reinen Zink, der reinen Schwefelsäure und Wasser auf die bekannte Weise in Berührung gebracht. Sogleich zeigte sich in beiden Fällen sehr deutlich und unverkennbar der knoblauchartige Geruch des Arsens, und das angezündete Gas brannte mit weisser Farbe. Als nun gerade über die Spitze des Flammenkegels eine reine weisse

---

*) Diess Journal Bd. XVIII. S. 445.

anplatte gehalten wurde, so zeigte sich sehr bald in bei-
ersuchen, besonders unter der Loupe, deutlich der metall-
nde, regenbogenfarbig angelaufene Arsenspiegel, welcher
:icht durch die Löthrohrflamme verflüchtigen liess. Um
e oben citirte Angabe von Marsh zu prüfen, entwickelte
dem einen Falle auf die bekannte Weise aus etwas
veinsteinlösung Antimonwasserstoffgas und bei einem an-
'ersuche Arsenwasserstoffgas; über die Spitze des Flam-
gels des entzündeten Arsenwasserstoffgases wurde eine
anplatte gehalten, die mit einigen Tropfen destillirten
rs befeuchtet worden war, so dass die Spitze der Flamme
unter den benetzten Stellen der Platte sich befand. Nach
kurzer Zeit wurde die Platte aus der Flamme entfernt
nachdem einige Tropfen destillirtes Wasser auf die
gebracht worden waren, mittelst salpetersaurer Silberlö-
und Aetzammoniak die sehr deutlich hervortretende Bil-
des gelben arsenigsauren Silberoxyds beobachtet. Die
Farbe des Porcellans ist vorzugsweise hierbei geeignet,
ieste gelbe Trübung sogleich kenntlich zu machen. Die
dung der beiden Reagentien geschieht auf die Weise
hersten, dass man durch ein Glasstäbchen einen Tropfen
lberlösung auf die Platte bringt und eben so mit der
nmoniak-Flüssigkeit verfährt. Bei grösseren Mengen von
befeuchtet man ein gewöhnliches Reagensglas, dessen
ausgestossen ist, inwendig mit destillirtem Wasser und
so eingerichtet vertical über die brennende Gasflamme.
r so erhaltenen wässrigen Lösung von arseniger Säure
sich nun alle Reagenz-Versuche leicht anstellen. Als
ntimonwasserstoffgas ganz denselben eben angegebenen
gen unter den nämlichen Umständen unterworfen wurde,
sich mittelst der angegebenen Reagentien durchaus keine
lerung. Es bestätigt sich demnach völlig die von Marsh
:bene Methode zur Unterscheidung des Arsen vom Anti-
Man hat daher bei Untersuchungsfällen zuerst das ge-
che Verfahren der Prüfung auf Arsen anzuwenden und
nem zweiten Versuch die so eben angegebene Unter-
ungsprobe, um sicher zu sein, ob man es mit Arsen oder
on zu thun habe.

XVII.

Nachschrift zu der im 8ten Hefte (Bd. XIX, 469) mitgetheilten Abhandlung: „Beiträge zur mineralog. Kenntniss des Teutoburger Waldes etc.“

Von

R. und W. BRANDES. *)

Die in der Ueberschrift erwähnte Abhandlung war bereits der Redaction dieser Zeitschrift übersandt, als wir das 1. u. 2te Heft dieses Jahrgangs vom *Journal für prakt. Chemie* erhielten, in welchen beiden Heften wir zu unserm grossen Vergnügen einer Arbeit von gleichem Zweck begegneten, nämlich der Abhandlung des Freiherrn v. Bibra über das fränkische Keupergebirge, in welcher Abhandlung auch eine Reihe der Gesteine dieser Gebirgsformation chemisch untersucht worden ist, was der Zweck unserer Arbeit ebenfalls war über das gleichnamige Gebirge unserer Gegend. Eine frühere Arbeit von uns über einen verwandten Gegenstand, den Thonkieselstein, und unsere Untersuchungen in dem in unserer Abhandlung aufgeführten Werke über Meinberg scheint Hr. v. Bibra nicht gekannt zu haben. Es würden ihm dadurch vielleicht einige interessante Parallelisirungen vorgekommen sein. Wir haben die Abhandlung des Hrn. v. Bibra mit Interesse gelesen und halten es für die Kenntniss der chemischen Beschaffenheit der Gebirgsgesteine für nicht überflüssig, unsere früheren Untersuchungen hiermit in Beziehung zu bringen.

Dass die bunten Mergel des Keupers im Gehalt an kohlensaurem Kalk sehr verschieden sind, ist bekannt. Die Versuche des Hrn. v. Bibra über mehrere dieser Mergelarten im fränkischen Keupergebirge geben dazu einen Beleg; unsere früheren Versuche über Mergel des Wesergebirges nicht minder. Es enthält in 100 Th. z. B. der Mergel vom Bierenberge bei Salzuffeln aus der Grube an der nördlichen Seite:

---

*) Die genannte Abhandlung war bereits abgedruckt, als wir diese Nachschrift erhielten, welche bestimmt war, der Abhandlung selbst unmittelbar zu folgen. D. Red.

Kohlensauren Kalk	33,75
Phosphorsauren Kalk	Spuren
Kohlensaure Bittererde	0,75
Kieselerde	47,50
Eisenoxyd	6,00
Alaunerde	5,00
Wasser	6,00
	99,00.

Der Mergel vom höchsten Puncte in derselben Grube:

Kohlensauren Kalk	37,5
Phosphorsauren Kalk	Spuren
Kohlensaure Bittererde	0,8
Kieselerde	47,5
Eisenoxyd	4,0
Alaunerde	4,5
Wasser	5,0
	99,3.

Der Mergel am nordöstlichen Abhange des Bierenberges:

Kohlensauren Kalk	37,5
Phosphorsauren Kalk	Spuren
Kohlensaure Bittererde	0,5
Kieselerde	28,0
Alaunerde	23,0
Eisenoxyd	4,0
Wasser	6,0
	99,0.

Der dichte rothe Mergel von Falkenhagen enthält:

Kohlensauren Kalk	22,26
Phosphorsauren Kalk	Spuren
Kohlensaure Bittererde	0,40
Kieselerde	43,25
Alaunerde	17,50
Eisenoxyd mit Spuren von Manganoxyd	12,20
Wasser	4,00
	99,61.

Die Untersuchung der Keupermergel vom Bisterberge bei emgo, von zwei verschiedenen Stellen, ergab deren Zusam-ensetzung zu:

Kohlensaurem Kalk	18,4	19,7
Kieselerde	59,0	58,0
Thonerde und Eisenoxyd	15,6	16,4
Kohlensaurer Bittererde	Spuren	Spuren
Wasser	6,5	5,5
	99,5	99,6.

Dagegen besteht der Mergel vom Biberge, ebenfalls bei Lemgo, in 100 Th. aus:

Kohlensaurem Kalk	75,1
Kieselerde	15,2
Eisenoxyd und Thonerde	6,2
Kohlensaurer Bittererde	0,8
Wasser	2,5
	99,8.

In diesen Mergeln treten häufig ausgezeichnete nierenförmige Concretionen auf, die oft zu wulstigen und knolligen Massen übergehen, so am Obernberge bei Salzuffeln, in den Mergeln bei Blomberg und bei Celle und Schieder. In den vier letztern Arten ist meist eine grünlichgraue oder chocoladenfarbene Masse mit spathigem Kalkstein innig verbunden und mit Quarz durchsetzt. Die Substanz, welche das Bindemittel dieser Masse ausmacht, enthält in 100 Th.:

Kohlensauren Kalk	21,75
Kohlensaure Bittererde	0,40
Phosphorsauren Kalk	0,15
Alaunerde	14,75
Eisenoxyd	5,25
Kieselerde	52,21
Wasser	5,20
	99,71.

Die innere Substanz der Nieren besteht theils aus ausgeschiedenem Kalkspath und Quarzkrystallen, theils auch aus einer harten dichten Masse, die wesentlich ein Gemenge von Quarz und Kalkspath ist; die Analyse dieser Masse dürfte den Beweis dafür liefern. Eine solche Masse bestand nämlich in 100 Theilen aus:

Kohlensaurem Kalk	42,80
Schwefelsaurem Kalk	0,75
Phosphorsaurem Kalk	0,30
Kohlensaurer Bittererde	0,30
Alaunerde	3,45
Eisenoxyd mit Spuren von Manganoxyd	0,50
Kieselerde	48,50
Wasser	3,00
	99,60.

In allen unsern Mergeln sind wohl Spuren von phosphorsaurem Kalk anzunehmen, wir haben fast immer solche angetroffen.

Diejenige Gruppe der Keuperformation, welche in unserm Gebirge unter dem Namen der *Thonquarze* oder des *Thonkieselsteins* unterschieden wird und worüber wir auch in Poggendorf's *Annalen* unsere Bemerkungen mittheilten, scheint in den fränkischen Keupern nicht entwickelt zu sein. Hr. v. Bibra gedenkt derselben nicht. Dagegen ist die Kohle, welche dort so häufig vorkommt, in unsern Mergeln nur in einzelnen Nestern und selten vorhanden.

Mit grossem Interesse haben wir die Beobachtungen des Hrn. v. Bibra über die Dolomite dieser Formation verfolgt, die er eben wie wir auch der chemischen Analyse unterworfen hat. Was die in unserer Keuperformation vorkommenden Dolomite dieser Art betrifft, so ist es schwer zu bestimmen, ob man sie zu den ältern Keuperlagern oder zu den jüngsten Muschelkalklagern zählen soll. Puncte, die ein unzweifelhaftes Resultat hierüber offenbaren könnten, haben wir nicht angetroffen. In dem fränkischen Keupergebirge treten nun entschieden Dolomite auf, die Hr. v. Bibra ausführlich beschreibt, so den Keuperdolomit von Schwebheim. Dieses Gestein ist mit so vielen Höhlungen versehen, dass es auch den Namen *poröser Dolomit* führt. Diese Eigenschaft kommt unsern Dolomitmergeln nicht zu; sie sind vielmehr hart und werden nur durch die in unserer Abhandlung hervorgehobene Ocherbildung porös, meist bildet dieser Dolomitmergel in der Regel dichte feste quaderähnliche Bänke.

Die Verbreitung der dolomitartigen Schichten ist im frän-

kischen Keupergebirge ziemli 18,4 19,7 nden sich hl gegen das Steigerwaldgebirge um 59,0 58 Würzburg; es Hrn. v. Bibra wahrscheinlich, da 15,6 die Schichten sch den oberen Muschelkalkmergeln sich nähern und allmählig selbige übergehen. Wo die Lagerungsverhältnisse in der sichtbar waren, dass man das Liegende des Gesteins wahrne men konnte, wurde stets Muschelkalk oder dessen oberer Me gel als dasselbe befunden. Dieses Vorkommen scheint di Analogie dieser unteren Dolomitschichten, namentlich von Schwe h m, mit unsern Dolomitmergeln anzuzeigen, nur dass die wie es scheint, eine bedeutend mächtigere Ablagerung bild als die von Schwebheim. Auch die Vergleichung der chem schen Beschaffenheit dieser Dolomite ist von vielfachem I teresse. Auffallend ist in der chemischen Zusammensetzu unserer dolomitischen Massen der Dolomitmergel, die gro Menge kohlensaures Eisenoxydul, welche sie enthalten u die in dem Gestein von Hollenhagen fast 17 % beträgt, in d von Talle über 22 %, in dem von Ludenhausen 10, in d von Langenholzhausen 17 %. Das kohlensaure Eisenoxydul ve tritt hier offenbar die Stelle der kohlensauren Magnesia; den Dolomiten der fränkischen Keuperformation scheint kohlensaure Eisenoxydul nicht vorzukommen, sie enthalten na Hrn. von Bibra Eisenoxyd; sollte etwas davon auch a kohlensaures Eisenoxydul in dem Gestein enthalten sei so ist es doch nur ein kleiner Theil, der in keinem Verhältniss steht zu der grossen Menge dieses Bestandtheils in den Dolomitmergeln unserer Formation, indess fand bei der Analyse des Kalks aus den oberen Lagern des Muschelkalks Hr. v. Bibra 11 % Eisenoxyd, und auch in einigen der Dolomite führt er 12 und 13 % Eisenoxyd auf. Es wäre möglich, dass dieses zum Theil kohlensaures Eisenoxydul wäre, und dann wäre der Unterschied jener Dolomite von den unsrigen in dieser Beziehung gehoben.



ohlensaurem Kalk
wefelsaurem K..
..saurem

XVIII.

Jeber die chemische Wärmeentwickelung.

Von

HESS.

(Aus einem Schreiben an Marchand.)

Petersburg, den 25. April 1840.

Ich hatte, wie Sie sich erinnern werden, das Resultat ei-
er Versuche bekannt gemacht, aus denen folgt: *dass, wenn*
ei Stoffe sich in mehreren Verhältnissen verbinden, die
ngen der zwischen jeder Verbindung entbundenen Wärme in
fachen Verhältnissen zu einander stehen; sie sind Multipla.
prüfte dieses Resultat, welches ich für den Ausdruck eines
z allgemeinen Gesetzes ansehe, durch eine andere Methode
fand, was Sie aus Folgendem ersehen werden. Die For-
n der ersten Columne zeigen die Zusammensetzung der Säure
die der zweiten Columne die Menge des hinzugefügten
ssers; die dritte Columne zeigt, wie viel Theile Wasser
Theil $\dddot{S}$ als Einheit genommen) durch die Verbindung um
). erwärmt worden.

			Multipla.
$\dddot{S}$	$+ \dot{H}$	310,4	8
$\dot{H}\dddot{S}$	$+ \dot{H}$	77,86	2
$\dot{H}_2\dddot{S}$	$+ \dot{H}$	38,9	1
$\dot{H}_3\dddot{S}$	$+ \dot{H}_3$	38,9	1
$\dot{H}_6\dddot{S}$	$+ \dot{H}_4$	38,9	1
		504,96.	

Verfährt man also wie bei meinen früheren Versuchen
mischt jedesmal die Säure von der durch die Formel an-
gebenen Zusammensetzung mit einem Ueberschuss von Was-
, um alle Wärme zu entwickeln, so erhält man die Zahlen
e folgt:

		Multipla.	Unterschied.	
$\dddot{S}$	504,96	26 oder	13	
				8
$\dot{H}\dddot{S}$	194,56	10	5	
				2
$\dot{H}_2\dddot{S}$	116,70	6	3	
				1
$\dot{H}_3\dddot{S}$	77,8	4	2	
				1
$\dot{H}_6\dddot{S}$	38,9	2	1	

Diese Resultate, bei denen ich glaube, alles, was von I
fluss sein könnte, berücksichtigt zu haben, lassen über das
setz keinen Zweifel obwalten. Man kann nur fragen, ob d
Zahlen absolute sind? Dafür glaube ich sie nicht ausgeber
können. Die absolute Bestimmung muss ich später beson
vornehmen; für den Augenblick schien es mir hinreichend,
Wahrheit nahe genug zu kommen, um weitere Untersuchun
in ihrem wahren Lichte beurtheilen zu können. Diese erga
ein zweites Gesetz, welches folgendermaassen lautet:

*Kommt eine chemische Verbindung zu Stande, so ist
Menge der dabei frei gewordenen Wärme immer const
die Verbindung mag unmittelbar vor sich gehen oder mit
bar, auf Umwegen und in verschiedenen Zeiträumen.*

Als Beleg will ich die Verbindungen der Schwefelsä
mit einigen Basen anführen. Wenn man nämlich Schwefelsä
von verschiedener Verdünnung mit einigen Basen sättigt,
erhält man für jede dieser Säuren verschiedene Wärmeentw
kelungen, je verdünnter die Säure, desto geringer die Wär
entwickelung. Wenn man nun zu der so erhaltenen Zahl
jenige Menge Wärme hinzu addirt, welche früher bei
Verbindung der Säure mit Wasser entbunden worden ist,
erhält man eine constante Zahl.

Säure.	Wärme, entbunden durch Ammoniak,	durch Wasser.	Summe.
$\dot{H}\dddot{S}$	595,8		595,8
$\dot{H}_2\dddot{S}$	518,9	77,8	596,7
$\dot{H}_3\dddot{S}$	480,5	116,7	597,2
$\dot{H}_8\dddot{S}$	446,2	155,6	601,8
		Mittel	598,3.

Sie sehen, dass diese Zahlen jetzt schon eben so genau ereinstimmen, als man es bei der Analyse wägbarer Stoffe wohnt ist, und es ist kein Zweifel, dass man bald eine grösre Genauigkeit erreichen wird, wenn erst die störenden Einlsse alle besser ermittelt sein werden. Ich muss aber wenigens noch ein Beispiel anführen und will die Versuche mit ali nehmen, die mir mehr Mühe als andere gemacht haben.

Säure.	Wärme, entbunden durch Kali	durch Wasser.	Summe.
$\dot{H}\dddot{S}$	597,2		597,2
$\dot{H}_2\dddot{S}$	527,1	77,7	604,0
$\dot{H}_3\dddot{S}$	483,4	116,7	600,1
$\dot{H}_6\dddot{S}$	445,4	155,6	601,8.
		Mittel	601.

Ganz ähnliche Resultate sind auch erhalten worden für ron und Kalk, so dass alle diese Basen mit Schwefelsäure elbe Menge Wärme entwickeln. Das Nähere über diese suche werden Sie aus der Abhandlung selbst ersehen; sie bereits unter der Presse. — Ehe ich schliesse, sei es mir ert, auf einige Folgerungen aufmerksam zu machen, welche der Anwendung beider eben aufgestellten Gesetze fliessen.

Die ausgezeichneten Naturforscher, welche sich bis jetzt Maassbestimmung der entwickelten Wärme beschäftigt ha-, sind zu keinem Gesetze gelangt, ich glaube einzig und n, weil sie das lebhafteste Phänomen, nämlich die Vernnung, zum Ausgangspuncte wählten. Sie konnten also nicht so mannigfaltige Proportionen kommen und hatten überdiess Versuchen zu thun, wo genaue Resultate so schwer zu ngen sind. Wenden wir aber das erste Gesetz der Mul-Wärmeproportion auf die von Dulong erhaltenen Zahlen so finden Sie durch eine ganz einfache Berechnung, dass der Verbrennung des Kohlenstoffes die Wärmemenge, weldas erste Atom Sauerstoff entwickelt, sich zur Wärmemenge, lche das zweite Atom entwickelt, wie 3 : 2 verhält. Sie en also gleich ein, dass, wenn im Hohofenprocess 2 Atome erstoff aus der Luft sich mit 2 Atomen Kohlenstoff zu Kohxydgas verbinden, 6 Wärme entwickelt wird. Würden sie r statt dessen ein Atom Kohlensäure bilden, so wäre die

entwickelte Wärme nur 5. Ein ähnliches Verhalten fo
aus Dulong's Versuchen auch für das Kupferoxydul und f
das Kupferoxyd. Man kann mit Recht die Frage aufwerfe
wenn Eisenoxyd mit Kohlenstoff gemengt ist, warum brennt
nicht fort, wenn es erst an einer Stelle erhitzt wird? Nehm
wir nun an, das Multiplum-Verhältniss sei für das Eis
das nämliche als für den Kohlenstoff, so leuchtet es e
dass, wenn das Eisenoxyd aus $2\dot{Fe} + O$ besteht, die entwi
kelte Wärme für die beiden ersten Atome $3 + 3 = 6$ ist u
für das dritte 2, also im Ganzen 8. Da aber die drei Atom
in Allem nur 9 entwickeln könnten, ist also nur noch $\frac{1}{9}$ d
ganzen Wärme in der Verbindung disponibel enthalten, welch
wahrscheinlich nicht mehr hinreichend sein mag, um die Tem
peratur zu unterhalten, welche die Zersetzung erheischt. And
ist es bekanntlich mit dem Schiesspulver oder mit einer Mi
schung aus Kohle und Salpeter. Warum brennt diese fort
Dasselbe Gesetz giebt die Erklärung davon. Nehmen wir a
da uns Messungen darüber noch fehlen, dass die einzeln
Atome Sauerstoff in der Salpetersäure Wärmemengen entwi
keln, wie sie oben bei der Schwefelsäure angegeben sind. E
entwickelt z. B. das erste Atom 16, das zweite 8, das drit
4, das vierte 2, das fünfte 1 Wärmestoff, so ist die gan
Menge der entwickelten Wärme 31, aber 5×16 sind 8
Wir sehen also, dass nur $\frac{3}{8}$ der ganzen Wärme entwickelt si
$\frac{5}{8}$ aber noch in der Verbindung gebunden bleiben, und die gros
Wärmeentwickelung ist dann um so weniger mehr ein Räths
wenn man noch den Wärmestoff hinzurechnet, der dem Uebe
gewicht der Verwandtschaft des Kohlenstoffs zum Sauerst
entspricht. Sie sehen also, wie unzulänglich alle chemisch
Processe bis jetzt erklärt worden sind. Man hat von der Wärm
ganz abstrahirt, ich bin aber überzeugt, dass wir nicht eh
eine richtige Einsicht in die Phänomene bekommen werden, a
bis wir im Stande sind, die relativen Mengen der Wärme eb
so in unserer chemischen Formel anzuführen, wie wir es f
die relative Anzahl von Atomen schon gethan haben. A
jedem Schritt stossen wir auf unerklärte Vorgänge. So glau
man im Allgemeinen, dass, wenn $\dot{Mn}$ durch $\dot{H}\ddot{S}$ zersetzt wir
man $\dot{Mn}\,\dddot{S}$ und O erhält. Das ist allerdings das Endresult

ber gewiss nicht der Hergang, weil sonst von Anfang bis zu Ende des Processes eine gleiche Erwärmung hinreichen müsste. Diess ist aber nicht der Fall. Ich nahm also den Versuch im Kleinen auf der Spirituslampe vor und fand, dass man aus $\ddot{Mn}$ und 3 $\dot{H}\ddot{S}$ erhielt $\ddot{Mn}\ddot{S}_3O$ und Wasser, d. h. erst entwickelt sich nur $\frac{1}{4}$ der ganzen Sauerstoffmenge, und ob zwar die Temperatur dieselbe bleibt, hört die Gasentwickelung gänzlich auf; steigern Sie die Temperatur aber bedeutend, so erhalten Sie aus $\ddot{Mn}\ddot{S}_3 + \dot{H}$ noch O und $\dot{H}\ddot{S}$ und es bleibt $\dot{Mn}\bar{S}$. Der zweite Theil des Processes kann in gläsernen Retorten gar nicht zu Ende geführt werden, weil die Dilatation der trocknen Masse den Boden sprengt. Sie sehen wohl ein, dass man in diesem Falle vielleicht auch auf anderem Wege zu demselben Resultate gelangen könnte, aber mich brachte die Thermo-Chemie darauf, und Sie werden es natürlich finden, dass ich ihr die möglichste Ausdehnung zu geben strebe und dass sie sich in alle meine Betrachtungen einmischt, wie es mit allen Sachen der Fall ist, mit denen man sich ausschliesslich beschäftigt. Ich brauche kaum zu bemerken, dass die Thermo-Chemie uns die beste Antwort darauf geben wird, ob man z. B. eine Verbindung als R + 2 O oder als RO + O zu betrachten habe. Betrachten wir das zweite Gesetz, nämlich die constante Wärmeentwickelung, eine Verbindung mag direct oder indirect vor sich gehen, so veranlasst sie zu nicht minder folgereichen Betrachtungen. So hat z. B. Ure letzthin Versuche bekannt gemacht, die allein schon hinreichen würden, die Tüchtigkeit des Beobachters zu bewähren. Er hat nämlich (*The Athenaeum 1839, N. 620*) gefunden, bei Vergleichung der Wärmemenge, welche verschiedene Brennmaterialien liefern, dass die früheren gangbaren Methoden den Werth des Brennmaterials nach der Menge des zum Verbrennen verbrauchten Sauerstoffs zu ermitteln, unrichtig sei. Seine Beobachtung ist um so unbefangener, als ihm die richtige Deutung der Erscheinung unbekannt war. Er fand, dass wasserstoffreiche Steinkohlen weniger Wärme geben als wasserstoffarme und schreibt diess der Gasbildung zu, welche Wärme absorbire. Die endliche Verbrennung der Steinkohle liefert aber, abgerechnet den Stickstoff und die fremden Bestandtheile, immer nur Wasser und Kohlensäure.

Die Frage ist also die, wie kommt es, dass weniger W entbunden wird, als diesen Producten entspricht? Abgere den Antheil, der auf Rechnung des Sauerstoffes der Steink fällt, ist zu bemerken, dass ja der Kohlenstoff und Wasse verbunden werden, dass keine Verbindung möglich ist, dass eine gewisse Menge Wärmeatome durch den *ponder* Stoff verdrängt würde, und dass die Verbindung schon f einen Theil Wärme verloren hat, welchen sie abgeben mu daraus folgt die einfache, für die Praxis aber wichtige R dass ein zusammengesetztes Brennmaterial immer weniger W geben muss, als dessen Elemente für sich genommen; Dulo Versuche bestätigen diess auch.

Wenn wir erst die Quantitäten der entbundenen W bei der Verbindung vieler Elemente und gewissen Combinati derselben kennen werden, so zweifle ich gar nicht, dass Wärmemenge, welche ein organischer Körper bei seiner brennung liefert, eins der wichtigsten Elemente abgeben v um seine Constitution zu ermitteln. — —

Literatur.

Lehrbuch der Chemie, von E. Mitscherlich. Zweiter Band. Metalle. Zweite Abtheilung. Berlin, bei Mittler. 1840.

Lithurgik oder Mineralien und Felsarten nach ihrer Anwendu ökonomischer, artistischer und technischer Hinsicht, system abgehandelt von Dr. R. Blum, a. Prof. z. Heidelberg Stut Schweizerbart's Verlagshandlung. 1840. 8. 2 Thlr.

Der Asphaltstein des Val-de-Travers (Kant. Neufchatel) in mi logischer, geschichtlicher und technischer Hinsicht, von Dr. Mayer. Coblenz, bei Harpt. 1839.

XIX.

Ueber den Zusammenhang zwischen elektrischen und chemischen Thätigkeiten.

Von

C. F. SCHOENBEIN.

Die im Beginn unseres Jahrhunderts durch britische Naturforscher gemachte Entdeckung der chemischen Wirksamkeit der volta'schen Säule konnte nicht fehlen die Aufmerksamkeit der Physiker und Chemiker auf den Zusammenhang zu lenken, welcher zwischen chemischen und elektrischen Erscheinungen zu bestehen scheint. In der That nur wenige Jahre nachdem die eben erwähnte Entdeckung gemacht worden war, begründeten Davy und Berzelius die elektro-chemische Theorie, welche nun allgemein angenommen ist und welche sich auf den Grundsatz stützt, dass chemische und elektrische Kräfte identisch seien. Eine Reihe von Thatsachen, die vor Aufstellung des elektro-chemischen Systemes räthselhaft und unerklärlich erschienen, liessen sich nach diesem leicht begreifen. Daher kam es wohl auch, dass die neue von England und Schweden ausgegangene Lehre bei der wissenschaftlichen Welt schnellen Eingang fand und dass man sie als einen wahren und grossen Fortschritt der Wissenschaft begrüsste. Heute noch wird die besagte Theorie als diejenige betrachtet, welche von der Gesammtsumme der uns bekannten chemischen Thatsachen die genügendste Erklärung gebe, und es huldigen fortwährend ihren Grundsätzen viele der ersten Chemiker und Physiker unserer Zeit, wenn sie auch über gewisse Puncte derselben von einander abweichende Meinungen hegen. Dem vorwaltenden Streben unserer Tage, die Grenzen der Chemie mehr durch Anhäufung einzelner Thatsachen als durch eine streng wissenschaftliche Würdigung schon bekannter Phänomene zu erweitern, ist es vielleicht hauptsächlich zuzuschreiben, dass die Mängel, welche die elektro-chemische Theorie an sich trägt und die dem Blicke des unparteiischen Forschers nicht lange entgehen können, grösstentheils

unbeachtet bleiben. Ein anderer Umstand hat aber wohl auc
nicht wenig dazu beigetragen, der fraglichen Theorie für s
lange die Herrschaft zu sichern, das grosse Ansehen nämlich
das die Begründer derselben mit so vielem Rechte in der wis-
senschaftlichen Welt geniessen. Allerdings sind seit dem Be-
stehen des elektro-chemischen Systems manche Zweifel über
dessen Richtigkeit erhoben worden; aber entweder waren die-
selben von der Art, dass sie durch theoretische Gründe besei-
tigt werden konnten, oder sie waren nicht gehörig durch That-
sachen motivirt. Nicht selten mangelten auch den Gegnern
der Berzelius'schen Ansichten das gehörige Geschick, di
hinreichende Ausdauer und der nöthige Scharfsinn, um die fü
ihre Behauptungen vorgebrachten Gründe mit Erfolg und Nach-
druck geltend zu machen.

Nach meinem Dafürhalten ist nun die Zeit gekommen, w
die elektro-chemische Theorie einer genauen Prüfung unterwor
fen und wo namentlich ihr oberster Grundsatz, welcher die Einer
leiheit der chemischen und elektrischen Kräfte ausspricht, de
schärfsten Untersuchung ausgesetzt werden muss. Da ich mic
seit einer Reihe von Jahren beinahe ausschliesslich mit elektro
chemischen Arbeiten beschäftige, so konnte es wohl kaum feh
len, dass ich manche Beobachtung machte, welche auf de
zwischen chemischen und elektrischen Erscheinungen stattfin
denden Zusammenhang Bezug hatte. Mit mehreren der vo
mir gewonnenen Resultate habe ich das grössere wissenschaft
liche Publikum bereits bekannt gemacht, andere habe ich blo
einem engeren Kreise mitgetheilt. Da ältere und neuere Er
gebnisse meiner Untersuchungen die Unzulänglichkeit der elek
tro-chemischen Theorie zu beweisen und namentlich gegrün
deten Zweifeln an der Richtigkeit der Behauptung, dass chemi
sche und elektrische Anziehungen durch dieselbe Kraft veran
lasst werden, Raum zu geben scheinen, so glaube ich ein
nicht ganz nutzlosen Arbeit mich zu unterziehen, wenn ic
meine Erfahrungen veröffentliche, und wenn ich den Versuc
wage, zu zeigen, dass die heutigen chemischen Theorien m
den uns bekannten Thatsachen nicht mehr im Einklange stehe

Ich glaube meine Aufgabe am besten lösen zu könne
wenn ich die zuerst von Davy vorgeschlagene und in Anwe
dung gebrachte Methode, Metalle durch elektrische Mittel geg

den Einfluss gewisser chemischer Agentien zu schützen, einer genauen Prüfung unterwerfe. Indem ich auf die angedeutete Weise meine Einwendungen gegen die Grundsätze der elektrochemischen Theorie geltend zu machen suchen werde, hoffe ich nicht nur um die Wissenschaft, sondern auch um die Technik ir ein kleines Verdienst zu erwerben. Denn wenn sich die von m berühmten britischen Naturforscher anempfohlene Schutzethode für den speciellen Zweck, wofür sie ausgesonnen urde, auch als unanwendbar erwiesen hat, so wird dieselbe chts destoweniger noch bis auf diesen Augenblick von sehr elen Physikern und Chemikern als auf einem sichern wissenhaftlichen Grundsatz ruhend angesehen, und es fahren nantlich auch die Techniker fort, bei ihren Versuchen die etalle auf galvanischem Wege zu schützen, von Davy'schen incipien sich leiten zu lassen. So hat erst vor Kurzem Hr. orel aus Paris auf dieselben sein Verfahren gestützt, das sen dadurch, dass er es auf verschiedenartige Weise mit Zink Berührung brachte, am Rosten sowohl in der Luft als im asser zu verhindern. Berühmte wissenschaftliche Autoritäten Frankreich haben sich unbedingt zu Gunsten der Sorel'hen Schützungsmethode ausgesprochen; nichts destoweniger t die Erfahrung den von ihr gehegten Erwartungen und machten Voraussagungen nicht entsprochen, und es hat sich rausgestellt, dass nur in einzelnen bestimmten Fällen das Ein durch dieselbe vor Oxydation bewahrt werden kann. Eine naue Bestimmung der Umstände, unter welchen ein metallisher Körper durch sogenannte volta'sche Mittel geschützt oder lvanisirt wird, scheint mir daher nicht ohne Nutzen zu sein.

Die von Davy vorgeschlagene Methode, das Kupfer gegen e Einwirkung des Meerwassers zu schützen, stützt sich bennntlich auf einige Fundamentalsätze der jetzt herrschenden ektro-chemischen Theorie. Der erste dieser Sätze enthält die ehauptung, dass je zwei Stoffe durch gegenseitige Berührung den Zustand einer elektrischen Spannung versetzt werden, nämlich, dass der eine Körper den positiv-elektrischen, der dere den negativ-elektrischen Zustand annehme, und dass der rad dieser Spannung von der Natur der sich berührenden offe abhänge. Einem andern Grundsatz gemäss hat die cheische Verbindungsfähigkeit der Körper, d. h. die Affinität der

letztern, ihren Grund in elektrischen Verhältnissen derselb
mit andern Worten, elektrische und chemische Anziehung
rühren von einer und ebenderselben Ursache her. Zu gleich
Zeit behauptet die elektro-chemische Theorie, dass, je gröss
der elektrische Gegensatz sei, in welchen je zwei Körper b
ihrer Berührung zu einandertreten, mit um so grösserer Innigk
sie sich chemisch verbinden, oder um so bedeutender sei ih
Affinität zu einander. Wirkliche chemische Verbindung e
folgt nach Davy'schen und Berzelius'schen Ansichten zw
schen zwei Stoffen, wenn der Grad der elektrischen Anziehu
zwischen denselben grösser ist, als die Hindernisse, welc
bei denselben Körpern der chemischen Vereinigung entgeg
wirken.

Von Kupfer und Sauerstoff z. B. sagt die fragliche Theor
dass ersteres positiv, letzteres negativ werde, wenn beide Mat
rien in Berührung zu stehen kommen, und dass unter gewiss
Umständen deren elektrische Spannung so bedeutend werd
dass sie sich chemisch vereinigen. In dem gewöhnlichen Wa
ser, wie auch in dem des Meeres, befindet sich unter a
dern Substanzen auch atmosphärischer Sauerstoff gelöst; brin
man nun Kupfer in eine solche lufthaltige Flüssigkeit, z. B.
Seewasser, so vereinigt sich zunächst ein Theil des fraglich
Sauerstoffes mit dem Metalle zu Kupferoxyd, ein anderer Th
Sauerstoff verbindet sich mit dem Natrium des im Seewass
enthaltenen Kochsalzes und macht dadurch aus letzterem Ch
frei, welches mit einem Antheil von Kupfer zu einem Chlor
zusammentritt. Dieses vereinigt sich mit dem Kupferoxyd
einem sogenannten basischen Chlorid, welche Substanz nun eb
den wohlbekannten grünen Ueberzug des Schiffbeschlages b
det. Lässt man Eisen in lufthaltiges Wasser tauchen, so übe
zieht sich jenes schnell mit Rost, während in luftfreiem Wass
das genannte Metall durchaus nicht angegriffen wird; es rüh
daher auch in diesem Falle die Oxydation des Eisens von d
im Wasser gelösten freien Sauerstoff her. In vollkommen trock
ner Luft oder trocknem Sauerstoffgas erleidet das Eisen bei g
wöhnlicher Temperatur ebenfalls keinen chemischen Angr
Die Leichtigkeit, mit welcher dieses Metall in lufthaltigem Wa
ser oder in wasserhaltiger Luft rostet, wird von den Chemike
hauptsächlich dem Umstande zugeschrieben, dass in beid

Fällen der Sauerstoff in flüssiger Form mit dem Eisen zusammenkomme, in welchem Zustande jener leichter mit diesem sich vereinigen könne, als diess der Fall sei, wenn jenes Element die der chemischen Verbindung entgegenwirkende Gasform besitze. Auch sind manche Chemiker, namentlich Dumas, der Ansicht, dass noch eine volta'sche Thätigkeit beim Rosten des Eisens in gewöhnlichem Wasser in's Spiel komme. Habe sich nämlich einmal etwas Oxyd am Metalle abgesetzt, so bilde letzteres mit ersterem ein volta'sches Element, in welchem das Eisen der positive, das Oxyd der negative Theil sei; unter diesen Umständen werde Wasser zersetzt, der ausgeschiedene Sauerstoff mit dem Metall vereinigt und dadurch die Oxydation des Eisens beschleunigt.

Wenn es nun mit den erwähnten Grundsätzen der Elektro-Chemie seine Richtigkeit hat, so muss es leicht möglich sein, die natürlichen elektrischen Beziehungen des Eisens oder des Kupfers zu dem Sauerstoffe in der Art zu verändern, dass diese Metalle aufhören, gegen letzteres Element eine chemische Anziehung auszuüben. Es wird, um diesen Zweck zu erreichen, weiter nichts zu thun nöthig sein, als die genannten metallischen Substanzen dauernd in den negativen, d. h. in denjenigen elektrischen Zustand zu versetzen, in welchem man sich den Sauerstoff selbst denkt. Nach den Ansichten vieler Chemiker und Physiker unserer Tage ist nun nichts leichter, als die Bewerkstelligung einer solchen Modification des elektro-chemischen Charakters des Eisens, Kupfers oder irgend eines andern Körpers. Man braucht nur mit der einen oder andern der genannten Substanzen ein Metall in Berührung zu setzen, das viel positiver ist, als jene selbst, so ist der Zweck erreicht; Kupfer oder Eisen werden dauernd elektro-negativ und dadurch ihr Bestreben, mit dem ebenfalls elektro-negativen Sauerstoff sich zu verbinden, entweder geschwächt oder ganz und gar aufgehoben sein. Da das Zink als eins der elektro-positivsten Metalle gilt, namentlich als viel elektro-positiver als Kupfer und Eisen, so müssen auch diese Metalle dadurch gegen Oxydation geschützt werden, dass man sie mit Zink in eine dauernde und innige Berührung treten lässt. Noch kräftiger aber als durch das so eben erwähnte Mittel müssten, den vorbin ausgesprochenen Grundsätzen gemäss, Kupfer und Eisen gegen den Sauerstoff

dadurch geschützt werden, dass man dieselben als negative
Pol einer offenen kräftigen volta'schen Säule in Wasser ein-
tauchen lässt oder der Luft aussetzt; denn unter solchen Um-
ständen würden diese Metalle ohne allen Vergleich stärker
elektro-negativ sein, als diess der Fall ist, wenn sie nur mi
einem Stücke Zink in Berührung stehen. Aus allen Principie
der Elektro-Chemie folgt ferner, dass Eisen oder Kupfer, mi
Zink voltaisch combinirt, gegen den Sauerstoff der Luft eben s
gut chemisch indifferent sich verhalten muss als gegen denjeni
gen, der sich im Wasser gelöst befindet. Eben so sollte e
nach der fraglichen Theorie in Bezug auf den chemischen Er
folg ganz einerlei sein, ob z. B. Zink und Kupfer in dasselb
mit lufthaltigem Wasser gefüllte Gefäss eintauchen, oder o
jedes dieser Metalle sich in einem besondern Gefässe befind
und beide Gefässe nicht leitend mit einander verbunden sin
Auch müsste das Kupfer indifferent gegen den im Wasser ge
lösten Sauerstoff sein, wenn es in diese Flüssigkeit tauchte un
das Zink über dieselbe hervorragte, d. h. in gar keiner Berüh
rung mit ihr stände. Es sollte mit andern Worten die Schüt
zung des Kupfers nicht von dem Umstande abhängig sein, da
die mit einander zu einem volta'schen Elemente verbunden
Elemente mit der corrodirenden Flüssigkeit eine geschlosse
Kette bilden. Um kurz alle die erwähnten Fälle zusammenzu
fassen, folgt aus den Grundsätzen der heutigen Elektro-Chemi
dass, sobald ein Metall nur durch irgend ein Mittel bis a
einen gewissen Grad elektro-negativ gemacht worden ist, de
sen Verwandtschaft zum Sauerstoff so geschwächt wird, da
letzterer nicht mehr auf ersteres wirkt.

Untersuchen wir nun, in wiefern die Erfahrung die Ric
tigkeit der Folgerungen bestätigt, welche aus den Grundsätz
der elektro-chemischen Theorie gezogen worden sind.

Erste Thatsache.

Ein Stück Eisen wurde mit einem Stück Zink voltais
combinirt und jedes dieser Metalle in ein eigenes mit gewöh
lichem Wasser gefülltes Gefäss gebracht, ohne dass man d
beiden Gefässe in leitende Verbindung mit einander setz
Schon wenige Stunden nach erfolgtem Eintauchen des Eise
in das Wasser erschienen um jenes Wolken von Eisenoxy

drat, und nach einigen Tagen war das Metall vom Roste ziemlich stark zerfressen. Das gleiche Resultat wurde erhalten, wenn man das Eisen in Wasser setzte und das damit verbundene Zink über diese Flüssigkeit so herausragen liess, dass zwischen den beiden letztern keine Berührung stattfinden konnte. Es verhielt sich also das Eisen gegen Wasser gerade so als ob das Metall in keiner volta'schen Verbindung mit Zink sich befunden hätte.

Zweite Thatsache.

Verband man mit jedem der Pole einer volta'sche Säule, die aus zehn Elementen bestand und in der eine Kochsalzlösung als excitirende Flüssigkeit diente, mit einem Eisendrahte und liess jeden Poldraht in ein eigenes mit lufthaltigem Wasser gefülltes Gefäss treten, ohne beide Gefässe leitend mit einander zu verbinden; so verhielten sich die Eisendrähte ganz wie in dem vorhergehenden Falle, d. h. der positive Poldraht wie der negative erschienen bald mit Eisenoxydhydrat überzogen.

Dritte Thatsache.

Wurde Zink mit Eisen auf eine innige Weise in Berührung gebracht und diese Combination der Atmosphäre ausgesetzt; so verhielt sich letzteres Metall kaum anders als wenn es ungeschützt unter den gleichen Umständen sich befunden hätte.

Vierte Thatsache.

Wurde mit jedem der Pole einer offenen volta'sche Säule ein gewöhnlicher Eisendraht in Verbindung gebracht, und setzte man beide Poldrähte der Einwirkung der Luft aus; so rosteten dieselben unter diesen Umständen gerade so, als wenn sie nicht mit der Säule verbunden gewesen wären.

Fünfte Thatsache.

Verband ich Eisen mit Zink und brachte es in diesem Zustande in gewöhnliches Wasser, so, dass beide Metalle in demselben Gefässe sich befanden; so oxydirte sich das Eisen auch nicht einmal spurenweise, wie lange dasselbe auch in der Flüssigkeit liegen mochte. Heute noch, nachdem das Metall bereits

über ein Jahr im Wasser sich befindet, ist seine Obe
noch vollkommen glänzend.

Sechste Thatsache.

Liess ich von jedem Pole einer Säule einen gewöhn
Eisendraht ausgehen und in ein eigenes mit lufthaltigem
ser gefülltes Gefäss treten und verband ich leitend beid
fässe vermittelst eines Platinstreifen; so wurde der in die
sigkeit eintauchende Theil des negativen Eisendrahtes du
nicht oxydirt.

Siebente Thatsache.

Kupfer mit Zink voltaisch verbunden, wurde in eine s
che Kochsalzlösung gebracht und zwar so, dass jedes
in ein eigenes mit dieser Flüssigkeit gefülltes Gefäss eint
ohne dass das Ganze eine geschlossene Kette bildete. Das
wurde unter diesen Umständen gerade so angegriffen als
es für sich allein mit der Salzlösung in Berührung ges
hätte.

Achte Thatsache.

Wurde der Versuch gerade so angestellt, wie in de
stehenden Falle, mit dem Unterschiede indessen, dass
Metalle in dasselbe mit Salzwasser gefüllte Gefäss ein
ten; so verhielt sich das Kupfer vollkommen chemisch i
rent gegen die Flüssigkeit, wie lange es auch in letzter
halten werden mochte.

Neunte Thatsache.

Liess ich von jedem der Pole einer Säule einen K
streifen ausgehen und denselben in ein eigenes mit Ko
lösung gefülltes Gefäss treten, ohne dass ich beide
leitend mit einander verband, d. h. die Säule schloss; s
den die Kupferstreifen eben so angegriffen, als hätten
sich allein in die Salzlösung getaucht.

Zehnte Thatsache.

Wurde der Versuch wie so eben erwähnt angestel
Flüssigkeit beider Gefässe aber durch einen Metallbogen

verbunden, die Säule mithin geschlossen; so oxydirte sich der positive Kupferstreifen sehr schnell, während der negative völlig unangegriffen blieb. Diente als excitirende Flüssigkeit ebenfalls Kochsalzlösung, so wurde bei geschlossener Kette das Kupfer der Plattenpaare eben so wenig oxydirt als der negative Kupferpolstreifen, während bei offener Säule das Kupfer der Elemente gerade so stark angegriffen wurde, als hätte sich dieses Metall ausser aller volta'schen Verbindung befunden.

Eilfte Thatsache.

Liess ich von jedem Pole einer Säule einen Kupferstreifen oder Eisendraht ausgehen und jeden dieser Poldrähte in ein eigenes Gefäss treten, das zum Theil mit Quecksilber, theils mit gewöhnlichem Wasser oder Kochsalzlösung gefüllt war, reichten diese Drähte in ihren respectiven Gefässen bis in das Quecksilber hinein und standen letztere in leitender Verbindung durch einen Platinstreifen, dessen Enden ebenfalls in das Quecksilber beider Gefässe tauchten; so verhielt sich jeder Poldraht gegen die ihn umgebende Flüssigkeit gerade so, als wäre derselbe gar nicht mit einer Säule in Verbindung gewesen. Der negative wie der positive Streifen oxydirten sich gleich schnell.

Vorstehende Thatsachen reichen nach meinem Ermessen vollkommen hin, um von denselben aus auf die Richtigkeit oder Falschheit der obersten Grundsätze der elektro-chemischen Theorie schliessen zu können, und scheinen mir namentlich auch von der Art zu sein, um auf sie eine sichere Theorie des Schützens der Metalle durch volta'sche Mittel zu gründen.

Die Frage, ob zwei Metalle durch ihren Contact in einen entgegengesetzt-elektrischen Zustand versetzt werden, sollte zuerst ihre Erörterung finden, da von der Beantwortung derselben, wie sich bald ergeben wird, die Lösung unserer Aufgabe zum Theil abhängt. Weil ich mich über diesen Gegenstand schon anderwärts umständlich ausgesprochen habe, so kann ich mich hier wohl auf die allgemeine Bemerkung beschränken, dass ich mit Faraday und de la Rive dem Contact, unabhängig von chemischer Thätigkeit, kein elektromotorisches Vermögen beimesse. Etwas umständlicher aber müssen wir in die Erörterung der Frage eingehen, ob der elektrische Zustand eines Körpers irgend einen Einfluss auf

zusammengesetzten Substanz deren Bestandtheile getrennt an den Polen auftreten, haben die Elektro-Chemiker den Schluss gezogen, dass chemische und elektrische Anziehungen und Abstossungen ihrer Ursache nach identisch seien. Wenn nun aber Körper, die entgegengesetzt statisch elektrisirt sind, sich auch anziehen, so wird aus diesem Umstande, wie mir scheint, durchaus nicht deutlich, wie der negative Eisenpoldraht einer geschlossenen Säule gegen den im Wasser gelösten Sauerstoff abstossend wirken kann. Denn abgesehen davon, dass durch kein Mittel negative Tensionselektricität an letztgenanntem Elemente nachgewiesen werden kann und dessen sogenannter elektro-negativer Charakter nur daraus abgeleitet wird, dass es immer bei Elektrolysationen sauerstoffhaltiger Verbindungen am sogenannten positiven Pole auftritt, so ist schwer einzusehen, wie der negative Poldraht, in welchem keine Tensionselektricität mehr bei guter Schliessung der Säule vorhanden ist, repulsirend gegen den ihn umgebenden freien d. h. im Wasser gelösten Sauerstoff wirke. Denkt man sich auch gemäss der elektro-chemischen Theorie unter dem, was die Physiker Strom nennen, nichts anderes, als den Act der Ausgleichung der durch die elektromotorische Kraft der Säule von einander geschiedenen Elektricitäten, so macht diese Vorstellungsweise durchaus nicht klar, warum der negative Poldraht den Sauerstoff abstosse; denn die vom Zinkpole der Säule kommende Elektricität bindet so schnell die negative Elektricität, welche vom Kupferpole fliesst, dass diese nach aussen, d. h. auf den im Wasser gelösten elektro-negativen Sauerstoff, nicht mehr wohl zu wirken vermag. Gesetzt aber, man nehme an, dass selbst die in Ausgleichung begriffene Elektricität des negativen Poles immer nach aussen abstossend auf den Sauerstoff wirke, so sollte man doch meinen, diese negative Elektricität müsste in völlig ungebundenem, d. h. im eigentlichen Tensionszustand den Sauerstoff mit grösserer Energie von sich abzuhalten wissen. Der eilfte Versuch zeigt, dass das Eisen oder Kupfer gegen den gelösten Sauerstoff ganz so sich verhält, als würde durch diese Metalle gar kein volta'scher Strom gehen. Es ergiebt sich also aus vorstehender Untersuchung, dass weder die statische noch die strömende Elektricität als solche auf das chemische Verhalten eines Körpers gegen freien oder unge-

andenen Sauerstoff irgend wie modificirend einwirkt. In Bezug
uf den letztern Theil der eben gezogenen Folgerung möchte
ielleicht auch einwurfsweise bemerkt werden, dass, weil durch
as gut leitende Quecksilber und den Platindraht, wodurch die
us Kupfer oder Eisen bestehenden Poldrähte mit einander com-
unniciren, die Ausgleichung der (in der Säule durch deren elek-
omotorische Thätigkeit von einander geschiedenen) Elektrici-
ten so ausserordentlich rasch von Statten gehe, dass die
etalle, in welchen dieser Vorgang stattfindet, ungefähr in dem
imlichen Zustande sich befinden, in dem sie sein würden, wenn
e ausser aller Verbindung mit der Säule ständen, dass dieselben
so mit der ihnen natürlichen Positivität den negativen Sauerstoff
ziehen und sich oxydiren müssten. Diesem Einwand lässt
ch aber auch wieder durch die Bemerkung entgegnen, dass,
durch den möglich höchsten Grad von statischer Elektrici-
t, den man einem Körper ertheilt, dessen natürlicher chemischer
harakter nicht im mindesten verändert wird, sich auch nicht
warten lässt, die Elektricität, positive sowohl als negative, in
elchem Grade der Gebundenheit sie auch in einer Substanz
ch befinden mag, werde irgend wie dessen chemische Bezie-
ingen zum Sauerstoff verändern. Wenn aber eine solche Mo-
fication nicht wohl denkbar ist, so kann auch die im eilften
ersuch stattfindende Oxydation des Eisens oder Kupfers kaum
rin ihren Grund haben, dass die beiden geschiedenen Elektri-
täten der Säule auf dem metallischen Verbindungswege zu
sch sich ausgleichen.

Hat uns nun die bisherige Untersuchung zu der Ueberzeu-
ung führen müssen, dass der negative Poldraht der offenen
äule, wie der der geschlossenen, keine abstossende Wir-
ung auf den im Wasser gelösten Sauerstoff ausübt, so fragt
sich, wie es denn komme, dass Kupfer oder Eisen, wenn
e den negativen Pol einer Säule oder das negative Metall
ner Kette bilden, chemisch nicht afficirt werden, falls die
äule oder die Kette durch lufthaltiges Wasser oder Salzlösung
schlossen ist.

Es wird vielleicht überraschen, wenn ich die Erörterung
ser Frage gleich mit der Behauptung beginne, dass volta'sche
ätigkeiten an dem Geschütztwerden des Eisens und des Ku-
ers, wie der Metalle überhaupt, unmittelbar durchaus keinen

Antheil haben. Da eine derartige Behauptung in so grellem Widerspruche mit den Lehren der heutigen chemischen Theorie steht, so darf man mit Recht fordern, dass ihre Richtigkeit auf das Bündigste bewiesen werde. Gelingt es mir, diesen Beweis zu führen, so dürfen wir wohl nicht länger anstehen uns nach einem neuen Princip Behufs der Erklärung der chemischen Erscheinungen umzusehen und unsere bisherigen Vorstellungen über das Verhältniss der elektrischen Kräfte zu den chemischen wesentlich zu modificiren. Wie bereits angedeutet worden ist, wird eine solche Beweisführung auch den praktischen Nutzen haben, dass durch dieselbe die Bedingungen genau bestimmt werden, unter welchen mit Aussicht auf Erfolg leicht oxydirbare Metalle gegen den zerstörenden Einfluss gewisser chemischer Agentien, namentlich aber gegen den des Sauerstoffs auf sogenanntem galvanischen Wege geschützt werden können. Ein solcher Vortheil dürfte wohl als nicht ganz unbedeutend angeschlagen werden, wenn man bedenkt, wie viele nutzlose Galvanisationsversuche schon angestellt worden sind, blos deswegen, weil die Experimentatoren von falschen Grundsätzen ausgingen. Treten wir nun näher in den Gegenstand ein. Aus der ganzen Reihe der gleich anfangs angegebenen Thatsachen erhellt mit Gewissheit, dass ein Metall nur dann gegen die Einwirkung des freien Sauerstoffes geschützt ist, erstens, wenn dasselbe mit einem andern Metalle, oxydirbarer als es selbst ist, zu einem volta'schen Elemente verbunden, und zweitens, wenn ein solches Element durch eine wässrige Flüssigkeit vollkommen geschlossen wird. Es ist, die Sache noch allgemeiner ausgedrückt, Behufs der Erreichung des besagten Zweckes eine unerlässliche Bedingung, dass durch das zu schützende Metall ein Strom gehe, zu dem dasselbe sich als die negative Elektrode verhalte, und dass ein wasserstoffhaltiger Elektrolyt einen Theil des von diesem Strome durchlaufenen Kreises bilde, oder, was das gleiche ist, dass der elektrolytische Körper zwischen beiden Elektroden der Kette oder der Säule liege.

Ich will, damit meine Theorie leichter verstanden werde, dieselbe auf den einzelnen Fall anwenden, wo Eisen voltaisch combinirt mit Zink in lufthaltiges Wasser eintaucht.

Es ist eine bekannte Thatsache, dass luftfreies und sonst reines Wasser bei gewöhnlicher Temperatur eben so wenig a

Zink als auf Eisen wirkt; eben so weiss man, dass erste-
es Metall zum Sauerstoff eine grössere Verwandtschaft hat
ls das letztere. Bringen wir nun in Wasser, das Sauerstoff
elöst enthält, mit Zink verbundenes Eisen, so wird natürlich
nes zuerst vom Sauerstoff angegriffen. Würde unter diesen
mständen kein Strom entstehen, so müsste auch das Eisen sich
ydiren und in chemischer Hinsicht gerade so sich verhalten,
s tauchte es für sich allein in Wasser ein. Nach den Grund-
itzen der chemischen Theorie veranlasst aber jede chemische
hätigkeit eine Störung des elektrischen Gleichgewichtes der in
/echselwirkung begriffenen Stoffe, und namentlich muss, gemäss
esen Grundsätzen, in Folge der Oxydation des Zinkes, durch
en im Wasser gelösten Sauerstoff bewerkstelliget, ein Strom
regt werden, der von dem genannten Metalle durch das Wasser
das Eisen geht, oder, um die gewöhnliche Ausdrucksweise
u brauchen, muss das Zink positiv, das Eisen negativ sein.
ch habe meine Gründe, daran zu zweifeln, dass die eben er-
ähnte chemische Action zu dem wirklich beobachteten Strome
twas beitrage; mag aber dem sein wie ihm wolle, eine unbe-
weifelbare Thatsache ist, dass unter den angegebenen Umstän-
en ein Strom auftritt von der vorhin bezeichneten Richtung,
nd diese Thatsache reicht hin, um das Phänomen der Schüz-
ung des Eisens zu erklären. Der fragliche Strom hat aller-
ings eine sehr geringe Stärke, theils wegen der schwachen
hemischen Action, welche in der Kette stattfindet, theils wegen
er schlechten Stromleitungsfähigkeit des Wassers. So viel ich
veiss, haben bis jetzt alle Physiker behauptet, es müsse ein
Strom, damit er einen zusammengesetzten Körper zerlegen
önne, eine Intensität haben, welche der Grösse der Verwandt-
chaft der Elemente des Elektrolyten zu einander proportional
ei. So erfordert z. B. nach **Faraday** das Wasser unter allen
lektrolytischen Verbindungen den stärksten Strom zu seiner
Zersetzung. Dem Strome nun, welcher entsteht, wenn man ein
us Zink und Eisen bestehendes volta'sches Element in lufthal-
iges Wasser bringt, spricht man meines Wissens die Fähigkeit
er Wasserzersetzung ab.

Meine vor Kurzem in mehreren wissenschaftlichen Zeit-
chriften veröffentlichten Untersuchungen über die volta'sche
'olarisation der Elektroden und über den Einfluss, den gewisse

Gasarten auf das elektromotorische Vermögen der Metalle aus
üben, haben nach meinem Dafürhalten das Irrthümliche der eb
erwähnten Annahme auf eine überzeugende Weise nachgewi
sen und gezeigt, dass selbst der schwächste Strom nicht dur
irgend einen Elektrolyten zu gehen vermag, ohne auf dies
zersetzend einzuwirken. Aus dieser Thatsache folgt aber au
dass der durch das in Wasser eintauchende Zink-Eisen-El
ment erregte Strom das Wasser zerlegt. In sofern nun a
diese Flüssigkeit elektrolysirt wird, muss nothwendig an d
sogenannten negativen Theil unserer Kette, nämlich an d
Eisen, Wasserstoff auftreten. Ist nun auch die Menge des du
den Strom am Eisen ausgeschiedenen Wasserstoffes so kl
dass dieselbe sinnlich gar nicht wahrgenommen werden ka
so reicht sie doch hin, um über das Metall her eine Hülle
bilden, welche die unmittelbare Berührung zwischen dem Ei
und dem im Wasser gelösten Sauerstoff, eben dadurch aber a
die chemische Wirkung dieser beiden Körper auf einander
verhindern im Stande ist. Da aber das Wasser die so kl
Menge des an dem Eisen haftenden Wasserstoffes nach und n
auflösen muss, so ist nöthig, um das Metall dauernd gegen
Angriff des Sauerstoffes zu schützen, dass die weggenomm
Wasserstoffschicht immer wieder durch eine neue ersetzt we
Diess geschieht natürlich dadurch, dass fortwährend vom Z
durch das Wasser nach dem Eisen ein Strom kreist, d. h. d
Wasser ohne Unterbrechung elektrolysirt und letzterem Met
Wasserstoff zugeführt wird. Möglich ist es indessen auch,
ich diess bereits in Poggendorff's *Annalen* ausgesproc
habe, dass die das Eisen schützende Hülle, anstatt blosser W
serstoff, ein bis jetzt uns noch unbekanntes und äusserst lei
zersetzbares Wasserstoffsuboxyd wäre und dass diese Subst
schützend auf das Metall dadurch wirkte, dass sie einen T
ihres Wasserstoffes an den im Wasser gelösten Sauerstoff
träte.

Aus oben Gesagtem erhellt nun, dass das Geschütztwer
des Eisens gegen den Angriff des freien im Wasser enthalte
Sauerstoffes nicht als eine elektrische Wirkung irgend einer
zu betrachten ist, eben so wenig z. B. als das Nichtrosten ei
mit Firniss überzogenen Stückes Eisen. Die chemische Indi
renz, welche das Metall unter diesen Umständen zeigt, liegt

einer rein mechanischen Ursache begründet und der volta'sche Strom dient nur in sofern zum Schützen des Eisens, als derselbe Wasser zerlegt und um das negative Metall herum eine Hülle von Wasserstoff bildet.

Die nämliche Ursache nun, welche bewirkt, dass das mit Zink voltaisch combinirte Eisen in gewöhnlichem Wasser nicht rostet, ist es auch, welche beim Schützen des Kupfers gegen die Wirkung des Seewassers in's Spiel kommt. Wird dieses Metall mit einem Körper, oxydirbarer als es selbst ist, in Berührung gesetzt, z. B. mit Zinn, Eisen oder Zink, und in diesem Zustande in Salz- oder Meerwasser gebracht, so muss unter derartigen Umständen ein Strom entstehen, durch denselben Wasser zerlegt und das negative Kupfer mit einer Hülle von Wasserstoff umzogen werden.

Wenn nun nach **Davy's** Versuchen ein gewisses Verhältniss zwischen den Flächen des Schutzmetalles und des Kupfers beobachtet werden muss, damit dieses Metall vom Meerwasser nicht angegriffen werde, so erklärt sich diese Thatsache nach meiner Theorie auf eine sehr einfache und genügende Weise. Es ist von selbst klar, dass eine Kupferplatte von gegebener Oberfläche, damit dieselbe vollständig und dauernd gegen die Einwirkung des Meerwassers geschützt sei, fortwährend von einer stätig zusammenhängenden Wasserstoffschicht bedeckt sein muss. Denken wir uns nun eine solche Platte, mit einer derartigen Hülle umgeben, in das Meerwasser gestellt, so ist klar, dass letzteres nach und nach den Wasserstoff auflösen, dadurch aber auch das Metall der Einwirkung der erwähnten Flüssigkeit bloslegen müsste. Um diess zu verhindern, ist, wie bereits beim Eisen angeführt worden, durchaus nothwendig, dass der durch das Wasser der Kupferfläche entzogene Wasserstoff derselben augenblicklich wiedergegeben werde. Der zu diesem Behufe erforderliche Wasserstoff wird von dem volta'schen Strome geliefert, den das mit dem Kupfer voltaisch verbundene Schutzmetall durch seine Oxydation erregt. Die Menge des in einer gegebenen Zeit an dem Kupfer ausgeschiedenen Wasserstoffes wird durch das Quantum des in der gleichen Zeit oxydirten Schutzmetalles bedingt, der Betrag dieser Oxydation aber durch die Summe der Berührungstheile, d. h. durch die Grösse der Oberfläche, welche das schützende Metall dem oxydirenden Medium darbietet. Ist diese

Oberfläche so klein, dass der durch sie erregte Strom an de
Kupfer nicht gerade so viel Wasserstoff ausscheidet, als d
Wasser hiervon in derselben Zeit auflöst, so ist das letztgenan
Metall nicht gehörig geschützt und muss stärker oder schwäch
von dem Meerwasser angegriffen werden, je nachdem das Mi
verhältniss zwischen der Wasserstoffproduction durch den Str
und der Wasserstoffentziehung durch das Wasser grösser o
kleiner ist. In sofern nun aber das Verhältniss zwischen d
ser Production und Comsumtion von demjenigen bestimmt w
welches zwischen den Grössen der Oberflächen des schützen
Metalles und des Kupfers stattfindet, so folgt hieraus, dass, w
letztere Substanz eben vollkommen gegen die Einwirkung
Meerwassers geschützt werden soll, die Oberfläche des Schu
metalles zu der Oberfläche des Kupfers in einem bestimn
Verhältnisse stehen muss. Es versteht sich von selbst, d
wenn dem schützenden Metalle auch eine grössere Oberflä
als eben die zum Schützen des Kupfers durchaus erforderli
gegeben wird, letzteres Metall deshalb nicht weniger ge
die Einwirkung des oxydirenden Mediums sicher gestellt is

Die Richtigkeit der so eben von mir entwickelten The
scheint mir auf eine besonders genügende Weise bewiesen
sein durch den sechsten und zehnten Versuch. Dass in di
Fällen am negativen Poldraht Wasserstoffgas entwickelt w
darüber kann nicht der geringste Zweifel obwalten. Ste
wir uns nun vor, das oxydirbarste Metall sei von einem ox
renden Medium umgeben, denken wir uns aber auch, dass
gleicher Zeit an jedem Puncte der Oberfläche dieses Met
eine ununterbrochene Entwickelung von Wasserstoffgas stattfi
so können wir leicht begreifen, dass unter derartigen Umstän
die fragliche metallische Substanz auch nicht einmal spur
weise sich oxydiren wird. Es ist aber ganz klar, dass
im sechsten und zehnten Versuche erwähnte negative Pold
gerade unter den Umständen sich befindet, von welchen so e
die Rede gewesen ist. Hiesse es nun nicht wahren Luxus
Erklärungsgründen treiben, wenn wir die Hülfe elektris
Kräfte anriefen, um uns Rechenschaft über die chemische
differenz besagter Poldrähte zu geben?

Sollten indessen die bereits vorgebrachten Thatsachen n
nicht als vollgültiger Beweis dafür betrachtet werden, (

volta'sche Ströme direct mit dem Schützen der Metalle nichts zu thun haben, so hoffe ich, dass folgende thatsächliche Angaben die Richtigkeit dieser meiner Behauptung ausser allen Zweifel stellen werden.

Wird ein mit dem positiven Pole einer Säule verbundener Platindraht in verdünnte Schwefelsäure eingeführt und nachher in dieselbe Flüssigkeit ein Eisendraht gebracht, welcher an einem seiner Enden mit dem negativen Pole der Säule communicirt, so zeigt dieser Draht gegen die Säure ein chemisch unthätiges Verhalten, vorausgesetzt, die durch den Strom veranlasste Wasserstoffentbindung besitze einen gewissen Grad von Lebhaftigkeit. Bringt man umgekehrt den Platindraht mit dem negativen Pole der Säule in Verbindung, führt ihn dann in die genannte saure Flüssigkeit ein und lässt hierauf in letztere einen Eisendraht treten, der an einem seiner Enden mit dem positiven Pole verbunden ist, so verhält sich der Eisendraht in chemischer Beziehung ganz so wie Gold oder Platin, d. h. er gestattet dem an ihm ausgeschiedenen Sauerstoff sich frei zu entwickeln, und es wird derselbe nicht im Mindesten von der Säure, in die er taucht, angegriffen. Es ist sogar möglich den Versuch so anzustellen, dass zwei Eisendrähte, einer die Rolle der positiven, der andere die der negativen Elektrode spielend, zu gleicher Zeit unthätig gegen die saure Flüssigkeit sich verhalten oder in den Zustand der Passivität versetzt werden. Um diesen Zweck zu erreichen, führt man einen mit dem positiven Pole einer Säule verbundenen Platindraht in die gewässerte Schwefelsäure ein und bringt hierauf in dieselbe Flüssigkeit das freie Ende eines mit dem negativen Pole in Verbindung stehenden Eisendrahtes. Sind die Sachen in diesem Zustande, so setzt man das eine Ende eines zweiten Eisendrahtes mit dem positiven Pole der Säule in Berührung, lässt dann das andere Ende in die verdünnte Schwefelsäure tauchen und entfernt hierauf gänzlich den Platindraht. Unter diesen Umständen entwickelt sich Sauerstoff am positiven Eisendraht und Wasserstoff am negativen, ganz in der Weise wie diese Erscheinung an Platin- oder Golddrähten stattfinden würde.

Diese Thatsachen scheinen mir den triftigsten Beweis für die Richtigkeit der Behauptung zu liefern, dass die Veränderungen, welche innerhalb eines voltaischen Kreises befind-

liche Metalle erleiden, nicht durch sie erregte Strom an [illegible] herrühren, mit andern Worten, Wasserstoff ausscheidet, als [illegible] in Modification des elektro-chemischen auflöst, so ist das letztgenannte begründet liegen. Denn wären die Ansichten der Elektro-Chemiker richtig, so müsste nothwendiger Weise unter den angeführten Umständen der positive Eisendraht in chemischer Hinsicht gegen die saure Flüssigkeit ein Verhalten zeigen, gerade entgegengesetzt demjenigen, welches wir an dem negativen Eisen wahrnehmen. Es wäre unmöglich, dass das positive Eisen gegen den Sauerstoff des Wassers eben so indifferent sich verhielte, als dasselbe Metall in seiner negativen Beschaffenheit diess thut; es müsste durchaus ein chemischer Gegensatz zwischen den beiden Poldrahten stattfinden.

Wie ich schon in einigen Abhandlungen darzuthun versucht habe, steht die Thatsache, dass Eisen, als positive Elektrode functionirend, Sauerstoff unter gewissen Umständen frei an sich werden lässt, nach Art eines edlen Metalles, wie auch die volta'sche Weise dasselbe Metall positiv gegen die Salpetersäure zu machen, in einem offenbaren Widerspruche mit den Grundsätzen der heutigen Elektro-Chemie, und der neulich von Berzelius gemachte Versuch diese Facten in Uebereinstimmung mit seiner Theorie zu bringen, dürfte schwerlich als geglückt betrachtet werden.

Wenn nun weder der positive, noch der negative Eisenpoldraht einer Säule von der verdünnten Schwefelsäure angegriffen wird, während doch Eisen ausserhalb des volta'schen Kreises sich auflöst, und wenn der Strom auf das chemische Verhalten der metallischen Elektroden keinen Einfluss ausübt, wie kommt es denn, dass unter den angegebenen Umständen beide Eisenpoldrähte chemisch unthätig sind? Was die Ursache der Indifferenz des negativen Drahtes betrifft, so besteht sie offenbar in dem Wasserstoff, der an jenem ausgeschieden wird und um das Metall herum eine schützende Hülle bildet.

So lange nun die Elektrolysation des Wassers mit einer gewissen Lebhaftigkeit stattfindet, so lange wird auch der negative Draht von der wässrigen Schwefelsäure nicht angegriffen werden können. Aber auf welche Weise wird denn der positive Eisenpoldraht sowohl gegen die ihn umgebende Säure, als auch gegen den an ihm auftretenden Sauerstoff geschützt?

...ta'sche Ströme direct mit dem ...g Eisens von mir erschiene... thun haben, so hoffe ich, ... Indifferenz, welche das ge... ... Richtigkeit dieser me...ische Agentien zeigt, während ... die Rolle der positiven ... spielt, als die unmittelbare ...irkung eines volta'schen Stromes betrachtet. Die Resultate ...einer neuesten Untersuchungen über die elektromotorische ...hätigkeit der Hyperoxyde gestatten mir nicht länger meine ...ühere Meinung beizubehalten. Aus einer Reihe von That...chen, welche ich aber hier nicht anführen kann, wird es ...mlich wahrscheinlich, dass in dem Augenblick, wo das Eisen ... positive Elektrode einer Säule in die wässrige Schwefel...ure eingeführt und dadurch der volta'sche Kreis geschlossen ...ird, um das Metall herum eine Schicht Wasserstoffsuperoxy...s sich bildet, dadurch nämlich, dass ein Theil des durch den ...trom am positiven Drahte ausgeschiedenen Sauerstoffes in sei...m nascirenden Zustande mit Wasser sich vereinigt *). Bekannt ...t nun aus den Versuchen Thénard's, dass auf das genannte ...uperoxyd das Eisen nicht zersetzend einwirkt, beide Körper ...hemisch indifferent zu einander sich verhalten. Die dünnste Hülle oxydirten Wassers über das Eisen her gezogen reicht aber vollkommen hin, um das Metall gegen jede Einwirkung der sauren Flüssigkeit sowohl, als auch gegen den durch den Strom aus dem Wasser geschiedenen Sauerstoff zu schützen, durch Aufhebung des Contactes zwischen dem Eisen und den beiden erwähnten Agentien. Da aber das dem Eisen anhängende Wasserstoffsuperoxyd fortwährend von der umgebenden Flüs-sigkeit aufgelöst wird, so ist, damit das Metall dauernd unangegriffen bleibe, nothwendig, dass die schützende Substanz wenigstens in ebendemselben Verhältnisse neu sich erzeuge, in welchem sie vom Eisen durch die dasselbe umgebende Flüssigkeit entfernt wird. Diesen Zweck erreicht man einzig durch das Mittel eines ununterbrochen fortdauernden Stromes. In der That, lässt man diesen nur einen Augenblick lang aufhören durch den Eisendraht zu kreisen, so beginnt sogleich der Angriff der sauren Flüssigkeit auf das Metall.

---

*) Die Resultate meiner neuesten Untersuchungen lassen noch eine andere Deutung der Passivität des Eisens zu, die indessen wesentlich nicht von der hier gegebenen abweicht.

Merkwürdig ist die von mir schon vor einigen Jahren bekannt gemachte Thatsache, dass der Zustand der chemischen Indifferenz im Eisen nicht wieder mit dem Strome eintritt, und dass ebenfalls die Passivität nicht hervorgerufen werden kann, im Falle das Metall unmittelbar vorher, ehe es zur positiven Elektrode gemacht wird, von der sauren Flüssigkeit chemisch angegriffen worden ist *). Dieses sonderbare Verhalten scheint mir einfach seinen Grund in folgendem Umstande zu haben. Taucht das Eisen für sich allein z. B. in verdünnte Schwefelsäure ein, so bildet sich augenblicklich um das Metall herum eine Schicht von schwefelsaurer Eisenoxydullösung; lässt man nun in diesem Zustande durch das Eisen, als positive Elektrode, einen Strom gehen, so wird der Sauerstoff, der im ersten Augenblick an dem Metalle auftritt, nicht zur Bildung einer Wasserstoffsuperoxydhülle, sondern zur höhern Oxydation des Eisenoxydules verwendet; dadurch wird aber das Eisen der chemischen Einwirkung der dasselbe umgebenden verdünnten Schwefelsäure Preis gegeben und es also nicht in den Zustand der Indifferenz treten können.

Obgleich noch einige andere, die Passivität des Eisens betreffende Puncte zu erörtern übrig wären, so will ich diess, in Betracht der grossen Länge, bis zu welcher meine Abhandlung bereits angewachsen ist, unterlassen und die Besprechung derselben auf eine andere Gelegenheit verschieben. Es sei mir nur noch gestattet, die Hauptresultate der mitgetheilten Arbeit in einige wenige Sätze zusammenzufassen.

1) Weder statische noch strömende Elektricität ist im Stande die chemischen Eigenschaften irgend eines Körpers zu verändern; es sind daher die Grundsätze der elektro-chemischen Theorie, so wie dieselben von Davy und Berzelius aufgestellt worden, unrichtig.

2) Die Veränderung, welche gewisse, unter dem Einflusse eines volta'schen Stromes stehende Metalle in Bezug auf ihre chemischen Eigenschaften zu erleiden scheinen, rührt von Substanzen her, die durch die Vermittelung des Stromes erzeugt und auf diesen metallischen Körpern abgesetzt werden.

---

*) Dieses gilt indessen nur, wenn, wie ich seither gefunden, die Intensität des Stromes gewisse Grenzen nicht überschreitet.

3) Die *Conditio sine qua non*, leicht oxydirbare Metalle gegen die Wirkung des in gewöhnlichem oder in Seewasser gelösten Sauerstoffes zu schützen, ist ein geschlossener volta scher Kreis, einerseits bestehend aus dem zu schützenden Metalle und einem andern, leichter als dieses oxydirbaren metallischen Körper, andererseits aus einem Elektrolyten, der als Bestandtheil Wasserstoff enthält.

XX.

Ueber eine neue Anwendung der galvanischen Kupferpräcipitation zur Vervielfältigung von Gemälden und Zeichnungen in Tuschmanier durch den Druck.

Vom

Prof. v. KOBELL.

(Aus d. Gelehrten Anzeigen der K. Bayr. Acad. d. Wissensch. vom Verf. mitgetheilt.)

Die galvanische Kupferpräcipitation, welche für die Technik durch die Anwendungen von Jacobi schon so Vieles und Ausserordentliches geleistet hat, veranlasste mich zu Versuchen, welche meines Wissens bisher nicht gemacht worden sind, nämlich über ein gemaltes Bild oder eine Zeichnung in Tuschmanier eine Kupferplatte zu bilden, um diese dann abdrucken zu können. Es war wohl vorauszusehen, dass, wenn es gelänge, die Oberfläche der Farbe leitend zu machen, ein genauer Kupferüberzug sich bilden würde; die bedingte Art des Malens auf einer glatten Fläche, welche eine fette oder harzige Substanz erfordert, verhindert aber die Reaction einer leitenden Farbe, und das Ueberpinseln der Oberfläche mit Graphit oder ähnlichen Leitern ist nicht unbedingt anwendbar, ohne die zarteren Tinten und Nüancen des Bildes zu verderben. Ich versuchte daher ohne solche Mittel ein Bild, welches auf Silber gemalt war, mit Kupfer überlaufen zu lassen, indem es mir nur von der Zeit abzuhängen schien, dass nichtleitende Stellen, *von gut leitenden unterbrochen und umgeben*, sich überziehen würden, da der Kupferniederschlag krystallinisch ist und namentlich bei den gediegenen dehnbaren Metallen die Aggrega-

tion der Individuen in Blechen gern erfolgt, indem ihre te
seralen Gestalten sich in dünnen Tafeln zu solchen zusamme
setzen. Das Experiment entsprach meiner Erwartung, und Zeic
nungen mit Wachs, Firniss, chemischer Tinte etc. belegten si
oft in sehr kurzer Zeit, ohne leitend gemacht worden zu sei
Ich konnte dabei nicht selten bemerken, wie mitten auf ein
die Unterlage vollkommen deckenden nicht leitenden Fläc
Wärzchen von Kupfer anschossen, und wie durch Aggregati
Schnüre und Streifen solcher Wärzchen sich allmählig vere
nigten. Da für den Zweck, eine zum Drucke hinlänglich dic
Platte zu erhalten, immer eine Zeit von 4—5 Tagen erforde
wird, so ist um so weniger nothwendig, eine Leitung der Fa
ben anzubringen, da die feinen Nüancen oder die dünner
Schichten sich schon am zweiten Tage gewöhnlich vollständ
überziehen und nur noch wenige Stellen frei bleiben, welc
man dann zur Beschleunigung des Schliessens mit gut leite
dem Graphit mittelst eines Pinsels bestreichen kann, da nun d
Bild dadurch keinen Schaden mehr leidet. Vor diesem Anpi
seln wird die Platte mit Fliesspapier getrocknet. —

Was die Art betrifft, wie das zu copirende Gemälde a
zufertigen sei, so ist erforderlich, dass es auf eine blanke Pla
von Silber oder Kupfer gemalt werde *). Das Malen g
schieht in *einer* Farbe mit dem von den Porcellanmalern g
brauchten, durch Verdunsten von Terpentinöl als Rücksta
bleibenden dickflüssigen Oele. Als Farbe kann ein sogenan
tes Eisenroth gebraucht werden, wie es in der Porcellanmal
rei angewendet wird. Eine gut angehende und schnell troc
nende Farbe erhält man auch mittelst einer Auflösung v
Dammara-Harz in Terpentinöl, wozu Eisenroth, Mineralschwa
oder dergleichen gemischt wird. Das Malen geschieht in d
Art, dass die blanken Stellen des Metalls die höchsten Lichte
die mehr oder weniger gedeckten die Schatten liefern. Uebr
gens ist hohes Auftragen nicht nothwendig, *im Gegentheil,*

*) Auf Kupfer kann man mit Kreide pausen und mit einer Au
lösung von Schwefelkalium (mit dem Maximum von Schwefel) mi
telst einer feinen Feder recht gut zeichnen. Die entstehend
schwarzen Striche können noch feucht abgewaschen werden u
dennoch bleibt durch eine Art von Corrodirung die Zeichnung a
dem Kupfer sichtbar.

[zar]ter und feiner das Bild gemalt ist, um so besser giebt es [di]e gebildete Kupferplatte wieder und um so schneller wird [die]se fertig. Die Farbe muss nach dem Trocknen auf der Un[te]rlage gut haften, weil es sonst geschehen kann, dass sie mit [ein]er dünnen Kupferschicht unterwächst, die nur mit Salpeter[sä]ure entfernt werden könnte.

Bei einigen Versuchen habe ich ameisensaures Silberoxyd [un]ter die Farbe gemischt und die Platte sehr gelinde erwärmt. [Es] werden dadurch leitende Silberpuncte auf der Oberfläche [fre]i, welche das Belegen beschleunigen; doch ist ein solcher [Zu]satz, wie gesagt, nicht nothwendig.

Was die Präcipitation des Kupfers betrifft, so kann man [si]ch dazu des Apparates von Jacobi bedienen oder eines [ku]pfernen Troges mit einem Pergamentrahmen, wie ihn Stein[h]eil nach der Daniel'schen Methode construirt hat, oder des Apparates, welcher von Spencer beschrieben worden ist.

Die Anwendung des Jacobi'schen Apparates hat den Uebelstand, dass die Ränder der Platte bei andauernder Wirkung zu stark anwachsen und sich besonders an den Ecken dicke Wulste bilden, auch wird sie ohne öfteres Umwenden nicht gleich dick, und es erfordert eine gewisse Uebung, um Streifen und Vegetationen auf derselben zu vermeiden. Die Anwendung eines kupfernen Troges ist zwar bequem, bei öfterem Gebrauche belegt er sich aber so mit Kupfer, dass ein Wechseln des Bodens, der entstehenden Unebenheiten wegen, nothwendig wird; auch wird dabei mehr Kupfer gefällt, als nöthig ist. Ein Apparat, dessen ich mich mit gutem Erfolge bedient habe, besteht in einem Gefässe von Glas oder Porcellan mit ebenem Boden und zwei bis drei Zoll hohen Wänden. Auf den Boden dieses Gefässes wird eine Kupferplatte gelegt, an welcher ein anderthalb Zoll breites Blech zur Leitung unter einem rechten Winkel angenietet ist. Dieses Blech wird, den obersten Theil ausgenommen, mit Wachs isolirt.

Die Platte muss so gross sein, dass sie die bemalte, welche darauf gelegt wird, rings herum um einen halben Zoll ungefähr in der Fläche überragt. Ich habe früher das Leitungsblech an die bemalte Platte selbst angebracht, dadurch aber zu wulstige Ränder erhalten, welches durch die gemachte Abänderung vermieden wird. Ueber die Platten wird ein auf Füssen

von $^1/_4$ Zoll Höhe ruhender mit Pergament überspannter Rahmen oder ein Tamburin gestellt, in welches eine amalgamirte Zinkplatte gelegt wird, die man vom Pergament durch ein paar untergelegte Glasstäbchen getrennt hält. Um die Verbindung herzustellen, gebrauche ich eine mit einem Kupferstreifen von anderthalb Zoll Breite verbundene Kupferplatte, welche etwas kleiner ist als die Zinkplatte und auf diese gelegt wird. Der Streifen taucht entweder in eine Rinne mit Quecksilber, welche auf dem mit der Unterlage verbundenen Bleche angebracht ist, oder er wird durch eine Schraubenklammer mit diesem verbunden. Die Anwendung von Quecksilber zur Verbindung erheischt Vorsicht; denn wenn etwas davon auf die unterliegende Kupferplatte fällt, was beim Ein- und Aushängen leicht geschieht, so bildet sich ein Kupferamalgam und verdirbt die Platte. — Man kann sich statt des breiten Verbindungsstreifens nicht mit gleichem Vortheile eines Drahtes bedienen, bei dessen Anwendung die Fällung merklich schwächer ist. Das Glasgefäss füllt man bis zum Eintauchen des Rahmens mit einer concentrirten Auflösung von Kupfervitriol und giesst einige Linien hoch verdünnte Schwefelsäure auf die Zinkplatte. Um die Fällungsflüssigkeit zu nähren, hat man rings um die Kupferplatte Krystalle von Kupfervitriol zu legen. Ich wechselte auch die Flüssigkeit von Zeit zu Zeit und ersetzte die ziemlich zerfressene Zinkplatte durch eine neue. Kleine Ansätze von Kupfer an dem Pergament können weggekratzt werden, kommen sie häufiger, so nimmt man einen neuen Rahmen. Uebrigens kann man sich statt des Tamburins eines Troges von halb gebranntem Thon bedienen, welcher Flüssigkeiten durchsickern lässt; doch geht dann die Fällung weit langsamer vor sich. Ich habe auf die beschriebene Weise in Zeit von 4—6 Tagen Platten von 4 Zoll im Quadrat und über eine Linie dick ohne bedeutende Unebenheiten erhalten. Entstanden aber dergleichen, so nahm ich die Platte heraus, trocknete sie mit Fliesspapier ab und feilte sie eben, worauf ich sie wieder fortwachsen liess. Auch habe ich öfters einzelne Stellen mit Wachs gedeckt, um andere tiefere zu gleicher Höhe wachsen zu lassen, und dann die Platte eben gefeilt. Es ist gut, die Platte in Beziehung der Dicke am Rand von Zeit zu Zeit zu untersuchen und die dünnere Seite durch Wechseln der Lage dahin zu bringen, wo die

Präcipitation stärker stattfindet. Eine constant gesättigte Kupferauflösung ist eine vorzügliche Bedingung zu einer schnellen und feinen Präcipitation. Luftblasen, die sich beim Einlegen auf dem Bilde ansetzen können, entfernt man mit einem weichen Pinsel. Das ganze Verfahren erfordert nur im Anfange einige Aufmerksamkeit, bis das Bild überzogen ist.

Wenn die verlangte Platte die gehörige Dicke hat, so feilt man den Rand rings herum vollkommen ab, wo sich die beiden Platten gewöhnlich leicht von einander sondern. Man reinigt nun die erhaltene Kupferplatte durch Aether von den anhängenden Farbetheilen und sie ist zum Drucke fertig. Die Abdrücke sehen wie getuscht aus und es kommen sehr zarte Töne, welches beim Malen wohl zu berücksichtigen ist. Ich glaube, dass, den vorhandenen Proben zufolge, diese Methode um so mehr die Aufmerksamkeit der Künstler verdiene, als jeder ohne besondere Kenntnisse dadurch in den Stand gesetzt ist, irgend eine Zeichnung oder ein Bild durch den Kupferdruck zu vervielfältigen. Zudem kann, wie sich von selbst versteht, noch nachträglich in eine solche Platte radirt und gravirt werden, um Einzelnes nach Willkühr kräftiger geben zu können. Die Kosten sind, wie aus dem Gesagten erhellt, unbedeutend. —

Prof. von Kobell zeigt einen Probedruck nach diesem Verfahren vor und eben so einige mittelst des Jacobi'schen Apparates erhaltene Copien sehr feiner Reliefs, indem er bemerkt, dass er die Ausführung letzterer zunächst einer gnädigen, den Jacobi'schen Apparat genau beschreibenden Mittheilung Sr. Kaiserlichen Hoheit des Herrn Herzogs von Leuchtenberg zu verdanken habe, welche ihn weiter zu obigen Versuchen veranlasste.

Nachschrift.

Hr. Prof. v. Kobell hat die Güte gehabt, der vorstehenden Abhandlung einige Abdrücke der von ihm durch galvanische Kupferfällung erhaltenen Platten beizulegen, deren Anblick Jedem die Ueberzeugung von der Wichtigkeit dieser neuen Anwendung des Jacobi'schen Principes geben muss. Man erkennt sofort, dass die Abdrücke vollkommen genaue Copien der Zeichnungen bis in die feinsten Nüancen sind; jeder Pinselstrich ist wieder-

gegeben, und mit Hülfe der Loupe sieht man, wie die Far
mit welcher die Originale aufgetragen waren, hie und da wenig
gleichförmig gehaftet hat, man erkennt selbst einzelne Körnch
der mit dem Firniss verriebenen Farbe u. s. w. Ein ausgezeic
neter Kunstkenner, welcher mit der Kupferstecherkunst praktis
vertraut ist, äusserte sich über die ihm vorgelegten Abdrüc
mit Beziehung auf eine verwandte Erfindung unter anderm w
folgt. „Es ist meine entschiedene Ueberzeugung, dass diese erst
Versuche einen bei Weitem höhern künstlerischen Werth *berei
haben* als die Daguerre'schen Bilder jemals *erlangen könne*
und wenn ich mir, auch ohne besondere Fortschritte in de
Verfahren selbst, die Vervollkommnung hinzudenke, welche d
Productionen dieser Art durch Hinzufügung der Radirnadel- od
Grabstichel-Arbeit gegeben werden kann, so fühle ich mich
der Hoffnung berechtigt, sehr schöne Resultate für die Kun
und ihre allgemeinere Verbreitung aus der neuen Erfindu
hervorgehen zu sehen. Wenn das Daguerrotyp auch noch
sehr vervollkommnet wird, so kann es doch schwerlich je etw
anderes produciren, als die mit höchster mechanischer Genauig
keit gegebene Wiederholung eines dem wirklichen Dasein en
lehnten Gegenstandes, dem aber Leben und Bewegung abgel
selbst wenn der Mangel der Farbe noch ersetzt werden soll
Der von dem schaffenden Geiste geleiteten Hand des Künstle
lässt es zu thun nichts übrig, und die Erzeugnisse des Dague
reotyps werden mithin den eigentlichen Charakter eines Kuns
werkes nie erreichen können. Dagegen bietet diese neue E
findung dem Künstler, ohne die Hindernisse eines schwierig
Mechanismus besiegen zu müssen, das leichteste Mittel dar,
Eingebungen seiner Phantasie wie die Nachbildungen der Nat
in der seiner Individualität unmittelbarst entsprechenden Wei
zur Vervielfältigung zu bringen, ohne dass sie durch die
Vervielfältigung oder Uebertragung irgend etwas von de
Charakter verlieren, den er ihnen unmittelbar gegeben hat. I
Sache ist der höchsten Aufmerksamkeit werth u. s. w."

Ich bin gegenwärtig mit Versuchen beschäftigt, eini
Platten genau nach dem beschriebenen Verfahren herzustelle
in einem der nächsten Hefte sollen die Resultate derselben d
Lesern des Journals zugleich mit dem Abdrucke einer der
erwartenden Platten vorgelegt werden. Erdmann.

XXI.
Ueber ein elektro-chemisches Verfahren, Silber und Messing zu vergolden.

Von
De la RIVE.

(*Bibliothèque universelle de Genève, Februar* 1840. *S.* 407.)

Bei Vergoldung des **Messings** und **Silbers** bedient man sich bekanntlich insgemein des Goldamalgames. Nach Auftragen desselben wird das Quecksilber durch Hitze verflüchtiget, worauf das Gold fest auf der Oberfläche haftet. Diese Vergoldung wird nachher einer mechanischen oder chemischen Wirkung unterworfen, um ihr Glanz, mattes Aussehen oder Farbe, je nachdem es erforderlich ist, zu geben.

Man hat häufig den Versuch gemacht, sich bei der Vergoldung mechanischer Verfahrungsarten zu bedienen, wobei man kein Quecksilber gebraucht, indem man nämlich Goldpulver oder sehr dünnes Blattgold anwendete. Auch Auflösungen des Goldes in Aether hat man gebraucht. Endlich hat man den Versuch gemacht, Messing durch Eintauchen in Goldauflösungen, welche so neutral als möglich waren, zu vergolden. Aber bei diesen Verfahrungsarten, vorzüglich der ersten, erhält man bei Weitem nicht so dauerhafte Vergoldungen wie bei Anwendung von Quecksilber.

Sobald ich nun anfing mich mit den Eigenschaften des elektrischen Stromes zu beschäftigen, schien mir dieses Agens mit Nutzen auf die Vergoldung der Metalle angewendet werden und mit Vortheil das Quecksilber ersetzen zu können. Wirklich gestattet das Quecksilber, indem es das Gold auflöst, den Molecülen dieses Metalles allmählig in die metallische Oberfläche einzudringen, auf der das Amalgam ausgebreitet ist, wenn man durch die Wirkung der Hitze die Goldtheilchen isolirt, indem man die Quecksilbertheilchen verflüchtiget, während, wenn man selbst sehr feines Goldpulver oder sehr dünnes Blattgold anwendet, die Cohäsion des Metalles dem vollkommenen Eindringen widersteht, welches so nöthig ist, um die Vergoldung dauerhaft zu machen. Nun scheint mir aber der bei Anwendung von Quecksilber erhaltene Vortheil auch bei Anwendung des elektrischen Stromes erhalten werden zu können. Wirklich

führt der elektrische Strom, indem er eine Goldauflösung ze
setzt, das metallische Gold, Theilchen für Theilchen, auf d
Metall, welches als negativer Pol dient, und kann so dassel
vergolden, indem er bewirkt, dass das Gold in die Oberfläch
des Metalles eindringt.

Geleitet durch diese Ideen versuchte ich vor ungefähr fün
zehn Jahren, den Strom einer starken Säule durch eine Auflö
sung von Chlorgold streichen zu lassen, indem ich am positive
Pole einen Platindraht und am negativen Pole das zu vergol
dende Metall anbrachte. Meine ersten Versuche waren glü
glücklich. Ich konnte nur Platin auf diese Weise vergolden
was von sehr geringem Nutzen war. Zwar war diese Ver
goldung sehr schön und die genauesten Kenner hielten das au
diese Weise vergoldete Platin für Gold. Messing und Silb
aber zu vergolden gelang mir nicht. Die chemische Wirkun
der immer sehr sauren Goldauflösung auf diese Metalle löste si
selbst auf und hinderte das Gold, auf ihrer Oberfläche zu haften

Ich hatte schon darauf Verzicht geleistet, diese Versuch
zu erneuern, als ich bei Combination zweier vor einigen Jahre
von Becquerel entdeckter Classen von interessanten Thatsa
chen, in ihnen das Mittel gefunden zu haben glaubte, die che
mische Wirkung der elektrischen Ströme auf das Vergolden an
zuwenden. Die erste Classe dieser Thatsachen ist die, welch
die Wirkung schwacher elektrischer Ströme begreift, um Zer
setzungen so wie die Bildung anderer Verbindungen zu bewir
ken. Die zweite Classe begreift Thatsachen, die man bei An
wendung von Scheidewänden aus Blase oder Goldschlägerhäut
chen, um die nach einander von demselben Strom durchlaufene
Auflösungen zu trennen, beobachtete. Bekanntlich kann de
Strom auf diese Weise durchgehen, ohne dass sich die Auflö
sungen vermischen.

Es lässt sich leicht begreifen, wie die erste Kategorie vo
Thatsachen mich darauf leitete, dass es besser sei, um das Gol
Theilchen für Theilchen, auf die zu vergoldende Fläche auf
zutragen, schwache als starke Ströme anzuwenden. Die zwei
gestattete mir einen sehr grossen Nachtheil zu vermeiden, wel
chen die Anwendung meines ersten Verfahrens veranlasste. In
dem ich bei diesem Verfahren die beiden Pole der Säule i
die Goldauflösung brachte, machte ich das zu vergolden

Metall zum negativen Pol und war genöthigt, einen Platin- oder Golddraht als positiven Pol anzuwenden, um die Reinheit meiner Auflösung durch die Anwendung eines angreifbaren Metalles nicht zu beeinträchtigen. Nun machte aber dieser Platin- oder Golddraht mit dem Messing oder Silber, das ich am negativen Pole anbrachte, ein Paar aus, in welchem diese letzteren Metalle eine elektrische Rolle spielten, entgegengesetzt derjenigen, zu welcher ich sie bestimmte, als ich sie an dem negativen Pole anbrachte. Diess erleichterte die Wirkung der Säure der Goldauflösung, also eine Wirkung, welche auf alle Weise vermieden werden musste. In der That führte dieselbe den doppelten Nachtheil herbei, dass sie den zu vergoldenden Gegenstand, indem sie ihn angriff, veränderte und das Gold hinderte, darauf zu haften.

Nach verschiedenen Versuchen gelang es mir auf folgende Weise, die oben angeführten Principien auf das Vergolden anzuwenden. Ich brachte den zu vergoldenden Gegenstand, Silber oder Messing, in eine sehr verdünnte Goldauflösung, welche in einem cylinderförmigen Sacke aus Goldschlägerhäutchen oder Blase enthalten war. Ehe man sich des Sackes bedient, muss man ihn mit Wasser anfüllen, um ihn gehörig anzufeuchten und seine Theile ganz geschmeidig zu machen und um sich zu überzeugen, dass er auch nicht das kleinste Loch hat, durch welches die Flüssigkeit ausströmen könnte. Hat man die Goldauflösung in den Sack gegossen, so bringt man ihn in einen mit Wasser angefüllten Glasbecher, das mit einigen Tropfen Schwefelsäure oder Salpetersäure angesäuert ist. In diese Auflösung taucht man ein Zinkblech, dem man die Gestalt eines hohlen Cylinders geben kann, welcher den cylinderförmigen Sack umschliesst. Dieses Zinkblech steht durch einen Metalldraht mit dem zu vergoldenden Gegenstande in Verbindung, und man hat auf diese Weise ein Paar, in dem dieser Gegenstand die Rolle des negativen Metalles spielt. Der schwache Strom, welchen dieses Paar erzeugt, ist hinreichend, um die Goldauflösung zu zersetzen. Das Gold begiebt sich zu dem in dieser Auflösung befindlichen Metalle und das Zink löst sich in dem nur wenig angesäuerten Wasser auf, ohne dass sich wegen der Scheidewand aus Goldschlägerhäutchen die beiden Flüssigkeiten mit einander vermengen. In vielen Fällen habe ich auch das

angesäuerte Wasser in den Sack gebracht und die Gold-
lösung ausserhalb desselben. Ein massiver Cylinder von Z
taucht dann in das angesäuerte Wasser und der zu vergold
Gegenstand befindet sich auswendig in der Goldauflösung. B
sonders habe ich auf diese Weise das Innere einer silber
Schale vergoldet. Zuerst bringt man den mit der sauren A
lösung, in die das Zink eingetaucht ist, angefüllten Sack
ein, nachher füllt man den leeren Raum zwischen dem S
und dem Gefässe mit der Goldauflösung an und stellt end
die metallische Verbindung zwischen dem Zink und dem
vergoldenden Gefässe her.

Das so eben angegebene Verfahren wurde zum Vergol
von Silber und Messing in Anwendung gebracht. Die von
angestellten Versuche, diese Art des Vergoldens auch a
das Eisen anzuwenden, sind bisher fruchtlos gewesen. Da
Eisen wird, wenn es mit dem Zink ein Paar ausmacht, nic
negativ genug, dass das Phänomen gehörig erfolgen könnte*).

Es bleibt mir noch übrig, einige besondere Umstände u
die verschiedenen Details der Ausführung anzugeben, auf di
ich durch eine Beobachtung verbunden mit einigen theoretisch
Ansichten geleitet wurde.

Zuerst vergoldete ich Messing- und Silberdraht und di
Operation ging sehr gut vor sich. Nicht so gewiss war ich
ob mir auch Gegenstände von unregelmässigen Formen und der
Oberflächen Puncte darbieten, welche in verschiedenen Entfer
nungen von der umgebenden Haut gelegen sind, gelingen würde
Ich fürchtete, dass in diesem Falle der elektrische Strom, wel-
cher gewöhnlich den kürzesten Weg einschlägt, das Gold n
auf die dem Zinke zunächst gelegenen Puncte der zu vergol-
denden Oberfläche bringen würde und dass die Vergoldung s
nur theilweise und nicht gleichförmig verbreitet werden würde
Indessen trieb mich eine Betrachtung zur Ausdauer an. Ich

*) Um Eisen zu vergolden, brauchte man nur zuvor auf seine
Oberfläche den Absatz einer Silber- oder Kupferschicht zu bewirken,
indem man es in die Auflösung eines dieser Metalle tauchte. Nachher
könnte man es vergolden wie man das Silber oder das Kupfer ver-
goldet. Ich habe noch keinen Versuch dieser Art gemacht, zweifle
aber nicht, dass er gelingen wird.

hatte in einer meiner ersten Abhandlungen über die Elektricität ein Gesetz aufgestellt, welches seitdem alle Physiker angenommen haben und das beständig durch Thatsachen bestätigt worden ist, dass nämlich der elektrische Strom um so leichter aus einer Flüssigkeit in ein Metall oder aus einem Metall in eine Flüssigkeit übergeht, als das Metall sich leichter von der Flüssigkeit chemisch angreifen lässt. Nun lassen sich aber in dem vorliegenden Falle das in die verdünnte Goldauflösung eintauchende Silber oder Messing leichter von der Flüssigkeit angreifen als das Gold selbst. Es geht daraus hervor, dass, sobald der eingetauchte Theil nicht ganz vergoldet ist, der Strom diejenigen Puncte aufsucht, wo das zu vergoldende Metall noch unbedeckt ist, um sie zu durchlaufen und das Gold darauf abzusetzen, indem es in dieselben eindringt, wie weit auch immer der Weg ist, den er in der Flüssigkeit zu durchlaufen hat. Der Versuch hat diese theoretische Vermuthung vollkommen bestätigt. Nicht allein Platten, deren Puncte sich nicht alle wie die der Drähte in gleicher Entfernung von der umgebenden Haut befanden, sondern auch weit complicirtere Gegenstände, wie z. B. Caffeelöffel, Uhrgehäuse u. s. w., nahmen die Vergoldung auf alle Theile ihrer eingetauchten Oberfläche an.

Um die Verbindung zwischen dem in die Goldauflösung eingetauchten zu vergoldenden Gegenstande und dem in die saure Auflösung getauchten Zink herzustellen, bediene ich mich eines feinen Silber- oder Platindrahtes, welcher einestheils vermittelst eines dicken Kupferdrahtes mit dem Stücke Zink in Verbindung steht und der an seinem andern Ende an einen Punct des zu vergoldenden Gegenstandes befestiget ist. Diesen Punct muss man von Zeit zu Zeit verändern; denn wenn er immer derselbe bliebe, so würde er nicht vergoldet werden. Es ist aber hinreichend, dass die metallische Berührung zwischen der Oberfläche des zu vergoldenden Gegenstandes und dem Drahte, welcher mit dem Zink in Verbindung steht, in sehr geringer Ausdehnung stattfindet, wenn der Strom entstehen und der Gegenstand vergoldet werden soll. Nichts ist daher leichter als diesen Punct zu verrücken.

Die saure Lösung, in welche das Zink taucht, muss ausserordentlich verdünnt sein; denn je schwächer der Strom ist, desto besser gelingt die Operation. Fünf oder sechs Tropfen

Säure in ein Glas mit Wasser von gewöhnlicher Grösse ge-
bracht, reichen hin, um dieses Wasser gehörig anzusäuern. Ich
habe bemerkt, dass es besser ist, bei Vergoldung des Silbers
Schwefelsäure anzuwenden, zum Wenigsten gelang es eben
so gut als mit Salpetersäure, und doch hat erstere den Vor-
theil, dass sie das Silber nicht schwärzt, wenn bei Verlänge-
rung der Operation ein wenig davon durch das Goldschläger-
häutchen in die Goldauflösung übergeht. Die Salpetersäure is
dagegen bei dem Vergolden von Messing oder Kupfer vorzuzieher
erstens weil, wenn sie auch in die Goldauflösung übergeht, si
nur das bewirkt, dass sie die zu vergoldende Oberfläche besse
reinigt, sodann weil ihre Wirkung auf das Zink einen Stro
von grösserer Intensität erzeugt. Weil nun eben bei einem au
Zink und Messing bestehenden Plattenpaare die elektro-chemi
sche Differenz zwischen den beiden Metallen geringer ist a
bei einem aus Zink und Silber bestehenden Plattenpaare, so i
es, damit das Messing völlig negativ sei, vortheilhaft, wenn di
chemische Wirkung der Auflösung, in welcher das Zink sic
befindet, auf letzteres einen, wenn auch nicht der Menge nac
beträchtlicheren, zum Wenigsten doch hinsichtlich der Intensitä
oder Tension stärkeren Strom erzeugt. Nun übertrifft aber ei
Auflösung von Salpetersäure in dieser Hinsicht eine Auflösun
von Schwefelsäure.

Es ist nicht nöthig, dem Zink eine grosse Oberfläche z
geben. Man kann es, indem man es vermittelst eines Fade
schwebend erhält, mehr oder weniger eintauchen und es her
ausbringen, wenn man bemerkt, dass der Strom stark genu
ist. Die Stärke des Stromes beurtheilt man nach der Meng
des sich auf dem zu vergoldenden Gegenstande entwickelnde
Gases. Es muss sich davon so wenig als möglich entwickel
denn eine zu starke Gasentwickelung hat den grossen Nach
theil, dass sie das Gold hindert, sich gehörig abzusetzen, od
dass sie die Theilchen, wenn sie anfangen sich abzusetze
wieder davon losmacht. Dieser Nachtheil ist vorzüglich a
den scharfen Kanten und im Allgemeinen an den winkelige
Partien der zu vergoldenden Gegenstände bemerklich. Die
Theile lassen sich gewöhnlich nicht so gut vergolden, als d
von runder Gestalt. Man muss sie oft von Neuem vergolde
indem man ausserordentlich schwache Ströme anwendet. I

merke noch ausserdem, dass die Anwendung von destillirtem ink der des gewöhnlichen käuflichen Zinkes sehr vorzuziehen t. Das destillirte Zink giebt bei gleicher Oberfläche einen ärkeren Strom; es ist daher nicht nöthig, ihm eine so grosse berfläche zu geben. Es wird ferner durch die saure Auflösung, wie ich es vor zehn Jahren gezeigt habe, nur dann ngegriffen, wenn die Säule geschlossen ist, weswegen es sich nicht unnöthiger Weise abnutzt. Ausserdem kann, wenn ein wenig Gold durch das Goldschlägerhäutchen in die saure Auflösung kommt, worein es eintaucht, ersteres leichter wieder daraus entfernt werden. Bei Anwendung von käuflichem Zink bildet sich in der sauren Auflösung, mit der es umgeben ist, ein wenig Goldpurpur, welcher wahrscheinlich von dem Zinn herrührt, welches nichtdestillirtes Zink immer in geringer Menge enthält. Uebrigens gelingt die Operation eben so gut mit gewöhnlichem als mit destillirtem Zink; der Vorzug, welchen man einem von beiden giebt, wird blos durch die Rücksicht auf Ersparung bestimmt, worüber nur eine vieljährige Praxis entscheiden kann.

Die Oberfläche des zu vergoldenden Metalles kann polirt oder auch blos gereinigt werden. Im ersteren Falle erfolgt die Vergoldung weit leichter. Sie zeigt schon nach der Operation vollen Glanz, und man braucht sie blos mit feiner Leinwand und Leder zu reiben, um ihr allen den Glanz, dessen sie fähig ist, zu geben. Man braucht den Polirstahl nicht. Im zweiten Falle dauert die Operation länger und die Vergoldung ist ganz der ähnlich, die man beim Verflüchtigen des Quecksilbers aus dem Amalgame erhält, mit dem man die zu vergoldende Fläche bedeckt hat. Man muss sie poliren, um sie glänzend zu machen, kurz, man kann ihr dasselbe Aussehen geben, das man der durch Quecksilber bewirkten Vergoldung giebt. Vielleicht hat das zweite Verfahren den Vortheil, eine dauerhaftere Vergoldung zu geben. Uebrigens habe ich es bis jetzt nicht bemerken können, und wenn man einer von den beiden Verfahrungsarten den Vorzug geben muss, so gebe ich ihn, sowohl hinsichtlich der Wohlfeilheit als der Schnelligkeit, der Verfahrungsart, bei der man die zu vergoldende Oberfläche gehörig polirt, ehe sie dieser Operation unterworfen wird.

Folgendes ist genau der Gang der Operationen, um die

Vergoldung zu bewirken. Ich befestige den zu vergoldend Gegenstand an dem an das Zink angebrachten Metalldraht v Silber oder Platin, feuchte diesen Gegenstand einen Augenbli in angesäuertem Wasser an, um von seiner Oberfläche, welch polirt oder blos geschliffen ist, jede fremdartige Substanz, all Staub, welcher darauf haftet, wegzunehmen. Ist der Gegensta von Silber, so tauche ich ihn in mit Schwefelsäure angesäuert Wasser, ist er dagegen von Messing, in mit Salpetersäure an gesäuertes Wasser *). Nach diesem Bade tauche ich den Ge genstand ganz, oder, wenn er zu gross ist, theilweise in d Goldauflösung, lasse ihn darin eine oder zwei Minuten, tauc ihn nachher von Neuem in angesäuertes Wasser und trockne ih mit feiner Leinwand, indem ich ihn etwas stark reibe. Di selbe Reihe von Operationen nehme ich nochmals vor, das Ba im angesäuerten Wasser, das Eintauchen in die Goldauflösun das zweite Bad in dem angesäuerten Wasser, nachher das Re ben mit Leinwand. Es ist hinreichend, diese Reihe von Op rationen zwei- oder dreimal zu wiederholen, wenn die zu ve goldende Oberfläche gehörig polirt und geglättet worden i Man muss sie aber fünf- bis sechsmal wiederholen, wenn die Oberfläche blos gereinigt wurde, ohne geglättet worden zu se Ist der zu vergoldende Gegenstand zu gross, um ganz in Goldauflösung getaucht zu werden, so ist es besser, statt b ständig denselben Theil einzutauchen, zwischen zwei Thei zu wechseln, zuerst den einen einzutauchen, nachher den a dern, den ersten wieder vorzunehmen, nachher den zweiten u

---

*) Ich fand es vortheilhaft, ihn einen Augenblick mit einem dieselbe Auflösung tauchenden Zinke in diesem angesäuerten Was in Berührung zu bringen. Die Entwickelung von Wasserstoffg welche auf der zu vergoldenden Oberfläche vor sich geht, trägt d bei, sie noch besser zu reinigen und sie geeigneter zu machen, mit der Vergoldung zu bedecken. Es ist vortheilhaft, das Zink der Auflösung, in die der zu vergoldende Gegenstand taucht, verm telst eines mit derselben Auflösung angefüllten Sackes von Blase zusondern, damit das sich bildende Zinkoxyd die erstere nicht v ändere. Wenn der Gegenstand vergoldet worden ist, so ist noch vortheilhaft, ihn beim Waschen in angesäuertem Wasser Zink in Berührung zu bringen. Die erfolgende Entwickelung Wasserstoffgas macht die Vergoldung lebhafter und erleichtert Absatz einer neuen Schicht, wenn man die Operation fortsetzen w

n fort. Auf diese Weise verschmelzen die Vergoldungen der eiden Theile weit besser mit einander, und man bemerkt ihre Vereinigungspuncte nicht.

Die Farbe der Vergoldung scheint mir von mehreren Umständen abzuhängen. Erstens von dem Gehalte des aufgelösten Goldes. Sie ist um so röther, je mehr dieses Gold Kupfer enthält. Sie ist auch bei vollkommen reinem Golde röther auf Messing als auf Silber. Sie scheint mir auch dunkler zu sein, wenn die zu vergoldende Oberfläche vor der Operation blos gereinigt, aber nicht polirt wurde. Diess hängt, wie ich glaube, davon ab, dass die Goldtheilchen, indem sie sich auf eine etwas unebene und nicht vollkommen glatte Oberfläche absetzen, etwas gegen einander geneigt sind und ein Spielen des Lichtes erzeugen, ähnlich dem, welches im Innern eines vergoldeten Gefässes stattfindet, das heisst eine Reflection des Lichtes der Goldtheilchen gegen einander. Der Gehalt des Silbers hat auch auf die Farbe der Vergoldung Einfluss. Endlich schien es mir, dass, je mehr unter denselben Umständen die Goldauflösung verdünnt ist, desto dunkler die Vergoldung sei. Man kann daher alle diese Umstände dergestalt vereinigen, um bei der Vergoldung die Nüance, welche man wünscht, zu erhalten. Das am Feuer vor der Operation gereinigte Silber nimmt eine schönere Vergoldung an, als das blos polirte.

Endlich will ich noch erwähnen, dass ich beständig eine möglichst neutrale Goldauflösung angewendet habe, welche dergestalt mit destillirtem Wasser verdünnt war, dass in einem Cubikcentimeter Auflösung nur 5 Milligramme Gold enthalten waren. Ich habe bemerkt, dass mit dieser Auflösung die ersteren Vergoldungen weit schneller und im Allgemeinen glänzender hergestellt wurden. Wenn die Auflösung schon sehr gebraucht war, so ist es besser sie zu concentriren, als sie gänzlich zu erschöpfen, um so mehr, weil sie endlich einen ziemlichen Theil Gold enthält, welches bei längerer Wirkung der Blase oder des Goldschlägerhäutchens, die beide als animalische Substanzen reagiren, im metallischen Zustande niederfällt. Ich konnte 10 silberne Caffeelöffel mit 160 Cubikcentimeter Auflösung vergolden, welche folglich 800 Milligramme Gold enthielten. Die Auflösung war nach dieser Operation durchaus

nicht erschöpft, wie man an ihrer ziemlich gelblichen Farbe
und an dem niederfallenden Goldpulver sehen konnte. Nimmt
man aber an, dass die Vergoldung dieser zehn Löffel alles
Gold der Auflösung erschöpft hätte, so machte diess 80 Milli-
gramme Gold auf den Löffel, und rechnet man das Gramm fein
Gold zu 4 Franken, was ein ziemlich hoher Preis ist, so macht
diess 32 Centimen auf den Löffel. Hierzu muss man noch der
Genauigkeit wegen die Kosten für die Bereitung der Goldauf-
lösung rechnen, welche nicht sehr beträchtlich sind, so wie di
noch geringeren, welche die Anwendung des Zinkes und de
Säure verursacht, welche letztere zur Ansäuerung des Wasser
dient. Diese Kosten werden aber durch das in der Auflösung
zurückbleibende Gold, das ich nicht berechnet habe, mehr al
gedeckt. Kurz, mit Ausschluss der Arbeit scheinen mir di
Kosten der Vergoldung jedes Löffels nicht 30 bis 40 Centime
übersteigen zu dürfen. Uebrigens will ich diese Rechnung noc
nicht für ganz richtig ausgeben. Die Praktiker allein könne
die Kosten des angegebenen Verfahrens genau bestimmen, wen
sie sich einige Zeit desselben bedient haben. Sie hängen auc
von der Dicke der Goldschicht ab, wie sich leicht begreife
lässt. Auf den erwähnten zehn Löffeln war nur eine seh
dünne Schicht aufgetragen und sie hatten eine gelbgrüne Nüan
ce, welche man gewöhnlich englische Goldfarbe nennt. D
Vergoldung des Messinges schien mir noch weniger kostspieli
als die des Silbers. Sie wird weit schneller bewirkt und ma
braucht keine so dicke Schicht Gold aufzutragen, um die an
gemessene Farbe zu erhalten.

Man muss auch das Gold sammeln, welches an der Lein
wand haften bleibt, mit der man jedesmal die zu vergoldende
Gegenstände abtrocknet, wenn man sie aus der Auflösung her
ausnimmt, so wie das, womit die Oberfläche der Blase oder de
Goldschlägerhäutchens bedeckt ist, wenn dieselben einige Ze
zum Vergolden gedient haben. Es ist besser, die Blase ode
das Goldschlägerhäutchen öfter zu erneuern, und man kan
leicht das Gold aus denen, welche nicht mehr dazu gebrauch
werden, erhalten, indem man sie mit der Leinwand, die ma
gleichfalls dabei gebraucht hatte, verbrennt.

Die verschiedenen nach diesem Verfahren vergoldeten Ge-
genstände sind silberne Drähte, Platten und Caffee-Löffel, mes-

singene Uhrgehäuse. Es ist mir selbst gelungen, einige Uhr-räder zu vergolden; die Enden der Zähne vergolden sich gut, sie erhielten aber nicht die von den Uhrmachern gewünschte Farbe, welche sich begnügen, ihre messingenen Räder zu po-liren, ohne sie zu vergolden. Ich glaube, dass jeder Gegen-stand aus Messing oder aus Silber, welches auch seine Form sei, nach diesem Verfahren vergoldet werden kann. Man kann selbst eine Oberfläche theilweise vergolden, entweder indem man die Theile, welche man nicht vergolden will, mit Wachs bedeckt, oder indem man die Goldauflösung auf die zu vergoldenden Theile mit einem Pinsel aufträgt. Man kann auch durch die Vergoldung auf diese Weise Züge hervorbringen, deren Umrisse Buchstaben oder Figuren bilden. Auf diese Weise wurde auch bis oben herauf das Innere eines Kelches vergoldet, dessen ausgeschnit-tene Ränder nicht gestatteten, ihn ganz anzufüllen.

Es bleibt mir nur noch ein Wunsch übrig, nämlich der, dass das angegebene Verfahren sich durch die Erfahrung und Praxis als sehr anwendbar bewähren, dass die erhaltenen Vergoldungen dauerhaft sein und die Probe, sowohl des Ge-brauches als der Zeit, aushalten mögen. Ich habe allen Grund zu hoffen, dass diess der Fall sein wird, weil diese Vergol-dungen das stärkste Reiben aushalten. Indessen möchte es zu voreilig sein, es zu behaupten. Ich kann jedoch ohne Furcht, mir eine Blösse dadurch zu geben, versichern, dass die Aus-übung des Verfahrens so leicht, so einfach, so wenig kostspielig ist, dass jeder Fabricant, jeder Handwerker selbst vergolden kann oder die Vergoldung durch irgend eine Person, die sein Vertrauen besitzt, machen lassen kann, ohne etwas anderes als zwei Glasbecher, ein wenig Zink, einige Säcke von Blase, Schwefelsäure und eine Goldauflösung nöthig zu haben, welche man selbst bereiten oder sie bei den Fabricanten chemischer Pro-ducte bereiten lassen kann. Auf jeden Fall aber bin ich, wenn die Bekanntmachung dieses Verfahrens die Folge hat, die An-wendung der Vergoldung durch Quecksilber, wenn auch nicht völlig zu beseitigen, doch wenigstens zu vermindern, da dieselbe für die Gesundheit der Arbeiter so gefährlich ist, mehr als ent-schädigt für die beträchtliche Zeit, welche ich diesen Untersu-chungen gewidmet habe.

Pol einer Säule diente, und den positiven Pol derselben Säule tauchte. Dieser Uebelstand ist die Auflösung des zu vergoldenden Metalles in der Goldlösung und ferner die Oxydation oder Chlorung seiner Oberfläche.

Das Gold ist in einer Auflösung entweder als Chlorür oder als Oxyd enthalten. Wenn man ein Stück Messing, Kupfer oder von einem andern Metall in dieselbe taucht, um es zu vergolden, so wird das Goldoxyd oder Goldchlorür zersetzt, das zu vergoldende Metall verbindet sich mit dem Sauerstoff oder dem Chlor, seine Oberfläche wird daher angegriffen, was sie weniger geeignet zur Annahme der Vergoldung macht, und bewirkt, dass diese Vergoldung weniger rein ist und matt scheint, wegen seiner Mischung mit den gebildeten Oxyde oder Chlorüre. Bei dem elektro-chemischen Verfahren ist der Vorgang ein anderer. Der elektrische Strom zersetzt das Goldchlorür und das Wasser, worin es aufgelöst ist, er führt das Chlor und den Sauerstoff aus dem von der Blase umschlossenen Bereiche zu dem in eine andere Flüssigkeit getauchten Zink hin. Das Zinkoxyd und Zinkchlorür lösen sich in dieser letzteren Flüssigkeit auf, welche sich mit der Goldauflösung durchaus nicht vermengen kann. Letztere bleibt daher immer rein und unverändert. Andererseits begeben sich das Gold und der Wasserstoff zu dem zu vergoldenden Metalle, dessen Oberfläche auf diese Weise durch die Wirkung des Wasserstoffs vollkommen gereinigt wird und bereit ist das Gold aufzunehmen, welches zu ihm im reinsten metallischen Zustande kommt; denn der Wasserstoff hat ihm, wenn ihm noch einige Spuren davon blieben, allen Sauerstoff und alles Chlor entzogen, mit denen es noch hätte verbunden sein können. Die grössere Gleichförmigkeit der Vergoldung, welche das elektro-chemische Verfahren darzubieten scheint, rührt davon her, dass der elektrische Strom, wie ich bereits gezeigt habe, die fortgeführten Goldtheilchen an allen Stellen absetzt, wo das Metall blossliegt, bis es keine einzige mehr giebt, die nicht von dem Goldhäutchen bedeckt ist.

Die Möglichkeit in der Kälte zu operiren hat ausserdem, dass sie das Verfahren leichter, schneller und weniger kostspielig macht, auch noch den Vortheil, dass sie gestattet stellenweise zu vergolden und einfache Goldzüge auf die zu vergol-

[illegible]cht, wodurch das Gold metallisch und vollständig niederfällt, [illegible]s man dann nach dem Auswaschen wieder in Goldchlorid verwandelt. Man kann darin das Alkali auch mit Salzsäure sättigen und hierauf das Gold mit schwefelsaurem Eisenoxydul ausfällen."

Durch eine andere Ideenverbindung geleitet, gelangte ich meinerseits zu dem angegebenen Verfahren, welches einige Aehnlichkeit mit dem eben beschriebenen hat, aber in mehreren Puncten, besonders in folgenden, sich davon unterscheidet:

1) Die Principien, worauf mein Verfahren beruht, sind rein physikalische, sie hängen alle von den Eigenschaften elektrischer Ströme ab. Das andere Verfahren ist seinem Wesen nach ein chemisches. Ich nenne daher das eine das elektrochemische, das andere das chemische Verfahren.

2) Das chemische Verfahren erfordert die Anwendung von doppeltkohlensaurem Kali und eine mehr oder weniger schwierige chemische Bereitung. Bei dem elektro-chemischen Verfahren wird die Goldauflösung unmittelbar angewendet, ohne eine andere Bereitung als einen mehr oder minder beträchtlichen Zusatz von Wasser.

3) Die Temperatur der Flüssigkeit, in welche die zu vergoldenden Gegenstände tauchen, muss bei dem chemischen Verfahren sehr hoch sein. Bei dem elektro-chemischen Verfahren operirt man in der Kälte, was sowohl hinsichtlich des Kostenpunctes vortheilhaft ist, als auch darum, weil bei zu vergoldenden zarten Gegenständen keine Verunstaltung stattfinden kann.

Die angegebenen Unterschiede würden an und für sich selbst nicht von der Art sein, dass sie einer dieser Verfahrungsarten vor der andern den Vorzug gäben, wenn nicht die Erfahrung bereits darüber entschieden hätte, dass das elektrochemische Verfahren hinsichtlich der Resultate wesentlich besser ist. Wirklich habe ich gehört, dass das chemische Verfahren schon zu Genf versucht und wieder aufgegeben worden ist, weil die dadurch bewirkte Vergoldung nicht glänzend und immer etwas matt ist. Ferner scheint sie nicht gleichförmig zu sein. Das darf auch nicht wundern, denn das Verfahren zeigte denselben Uebelstand, wie das, welches ich vor 15 Jahren, nur in einem etwas geringeren Grade, auffand, als ich in dieselbe Goldauflösung den zu vergoldenden Gegenstand, der als negativer

Theile nicht oder schlecht vergoldet werden, weil sic der das Gold in Auflösung haltenden Säure angegriffen wü

XXII.
Ueber das Fluor.

Von
G. J. KNOX.

(*The Lond. and Edinb. Phil. Mag. März 1840. S. 192.*)

1) *Ueber die Isolirung des Fluors.*

In einer über die Isolirung des Fluors von Tho Knox und mir der königl. irländischen Akademie im J 1836 *) überreichten Abhandlung bewiesen wir, dass Fluor in einem isolirten Zustande erhalten hätten, indem seine Wirkung auf Wismuth, Palladium und Gold zeig Da wir aber wegen unserer Art zu experimentiren ausser St waren zu bestimmen, welches die Natur des Fluors bei wöhnlicher Temperatur sei, d. h. ob es fest, flüssig gasförmig sei, so glaubten wir durch die Wirkung der E tricität auf das Fluor uns darüber belehren zu können, i wir als positive Elektrode irgend eine Substanz gebrauc mit der dieser kräftige Körper keine chemische Verbin eingänge.

Da seit der Erscheinung unserer Abhandlung sich Nie mit diesem Gegenstande beschäftigt hatte, so betrachtete ic endliche Lösung dieser Aufgabe als eine mir obliegende P Aus diesem Grunde stellte ich folgende Versuche an:

Ein Stöpsel von Flussspath erhielt die angemessene Gr dass er in die Oeffnung eines der in unserer vorigen Abhan beschriebenen Gefässe von Flussspath passte. Der Theil Stöpsels, welcher sich innerhalb des Gefässes befand, hatt Gestalt eines Halbkegels, dessen Spitze fast bis auf den B des Gefässes reichte. Durch den Stöpsel wurden drei k Löcher senkrecht gebohrt, von denen eins durch den ga

---

*) S. dieses Journal B. IX. S. 119.

sel der Länge nach lief, die andern beiden sich blos durch dritten Theil desselben erstreckten. In das erste wurde Platindraht hineingebracht, um als negative Elektrode zu nen. In eins der zwei kleinen Löcher wurde ein dünner tindraht gefügt, welcher um ein zur positiven Elektrode stimmtes Stück Holzkohle befestigt war. In das andere Loch achte ich Goldblatt, Lakmus oder irgend eine andere Substanz, f die ich die Wirkung des Gases zu versuchen wünschte. ach dieser Einrichtung wurde das Gefäss von Flussspath ungefähr bis zur Hälfte mit wasserfreier Fluorwasserstoffsäure angefüllt, von deren chemischer Reinheit ich mich vorher überzeugt hatte. Der Platindraht, welcher die negative Elektrode bildete, wurde ein wenig höher als die über dem Boden befindliche Spitze des Stöpsels angebracht, um den Wasserstoffblasen zu gestatten, durch das Loch im Stöpsel aufzusteigen, statt sich mit dem Fluor im Gefässe zu vermischen. Die Drähte wurden darauf mit den Polen einer constant wirkenden Batterie von sechzig Paar Platten in Berührung gebracht und die Wirkung zwei Stunden lang fortgesetzt. Am Ende dieser Zeit war das Lakmus geröthet und auf das Gold keine Reaction erfolgt, es hatte sich aber eine grosse Menge von Eisensubfluorid gebildet.

Bei dem nächsten Versuche bediente ich mich eines Stückes Holzkohle, aus dem das Eisen durch Sieden in Salpetersäure entfernt worden war. Bei diesem Versuche bildete sich kein Eisensubfluorid, aber das Gefäss enthielt Fluorsiliciumgas.

Bei einem dritten Versuche wurde ein Stück Holzkohle angewendet, welche zuvor von allen metallischen Unreinigkeiten befreit worden war, so wie auch vom Silicium, indem sie zuerst in reiner Salpetersäure und nachher in Fluorwasserstoffsäure bis zum Sieden erhitzt wurde. Als ich diese gereinigte Holzkohle als positive Elektrode gebrauchte, erhielt ich keine unmittelbare Wirkung auf das Lakmuspapier. Nach einer zweistündigen Wirkung aber war es vollkommen gebleicht, während das Gold keine merkliche Veränderung erlitten hatte. Dass das Bleichen nicht von der Wirkung des Dampfes der Fluorwasserstoffsäure herrührte, ergab sich, als Lakmuspapier mehrere Stunden in dem Halse einer Platinretorte, aus der Fluorwasserstoffsäure überdestillirte, gelassen wurde.

Die Batterie blieb jetzt funfzehn Stunden lang in Wirk-

samkeit, und als nach Verlauf dieser Zeit das Gefäss untersucht wurde, so war das Lakmus verschwunden und das Goldblatt hatte eine starke Reaction erlitten, indem es eine dunkelbraune Farbe angenommen und sich in Kügelchen geballt hatte, als wäre es der Hitze ausgesetzt gewesen. Der Platindraht erlitt eine Reaction an denjenigen Theilen, wo er mit der Holzkohle in Berührung gewesen war, sonst aber nicht.

Wenn der die positive Elektrode bildende Platindraht durch den Stöpsel bis auf den Boden des Gefässes ging, stieg der Wasserstoff, statt durch das Loch im Stöpsel zu steigen wie im ersteren Falle, in den Recipienten, wo er bei Annäherung eines Lichtes explodirte, woraus sich ergab, dass er ohne Vermittelung der Hitze mit dem Fluor nicht in Verbindung tritt. Die Anwesenheit des Dampfes von Fluorwasserstoffsäure in dem Gefässe hinderte mich, durch andere Versuche zu bestimmen, in wie weit Fluor das Verbrennen unterhalte.

Um die Farbe des Gases zu bestimmen, wurde ein dem ersteren ähnlicher Stöpsel von Flussspath so eingerichtet, dass er in einen der früher beschriebenen durchsichtigen Recipienten von Flussspath passte. Das sich entwickelnde Gas erschien in dem Recipienten farblos.

Da wegen der Anwesenheit des Dampfes von Fluorwasserstoffsäure die Wirkung des Gases auf Glas nicht bestimmt werden konnte, so schmolz ich Fluorblei in einer gekrümmten Röhre von deutschem Glase (wie es bei der organischen Analyse gebraucht wird). Der mit der Holzkohle verbundene Draht wurde durch einen in dem einen Ende der Röhre befindlichen Korkstöpsel gebracht, der andere Platindraht wurde blos in das geschmolzene Fluorid getaucht. Als die Drähte mit der Batterie verbunden waren, begann eine starke elektrolytische Wirkung, es entwickelten sich mit Schnelligkeit an der Oberfläche der Holzkohle Gasblasen, die, sobald sie auf die Oberfläche des geschmolzenen Fluorbleies gekommen waren, augenblicklich auf das Glas wirkten. Das Lakmuspapier wurde nicht gebleicht, auch erfolgte keine Reaction auf das Goldblatt oder den Platindraht. Es bleibt noch zu beweisen übrig, ob das Fluor auf vollkommen trocknes Glas wirkt.

Schluss. Das Fluor, in einem isolirten Zustande erhalten, ist also ein farbloses Gas, das in jeder Hinsicht denen des Chlors

analoge Eigenschaften besitzt, indem es wie dieses eine starke Verwandtschaft zum Wasserstoffe und zu Metallen hat, ihm aber an negativ-elektrischer Stärke nachsteht.

2) Ueber eine Verbindung von Fluor und Selen.

Wenn der Dampf von Selen über geschmolzenes Fluorblei in dem Platinapparate geleitet wird, den ich beim Darstellen von Fluorkohlenstoff und Fluorcyan gebrauchte, so bildet sich Selenblei, und Krystalle, an Gestalt denen des Fluorkohlenstoffes ähnlich, werden in dem kalten Recipienten verdichtet. Diese Krystalle sind in starker Fluorwasserstoffsäure löslich. Sie werden bei einer hohen Temperatur unverändert sublimirt. Sie werden durch Wasser oder Säuren sogleich zersetzt, hinsichtlich welcher Eigenschaft sie mit dem Fluorschwefel und Fluorphosphor Aehnlichkeit haben.

XXIII.

Ueber die Bereitung einer Berlinerblau-Auflösung, welche als Saftfarbe und blaue Schreibtinte angewendet werden kann.

Von

KARL KARMARSCH.

(Im Auszuge aus den Mittheilungen des Gewerbe-Vereins f. d. Königr. Hannover. 20. Lieferung.)

Ein Mittel zur Auflösung des käuflichen Berlinerblaues in seinem unverändertem Zustande, d. h. mit Beibehaltung seiner schönen blauen Farbe, war bisher nicht bekannt *). Im April 1837 haben indessen H. Stephen und E. Nash in London ein Patent für gewisse Verbesserungen in der Bereitung des Berlinerblaues genommen, worunter ein neues und sehr interessantes Verfahren vorkommt, welches den genannten Zweck vollkommen erfüllt. Die Angabe der Erfinder lautet folgendermaassen:

*) Die hin und wieder gegebenen Vorschriften zur Bereitung einer solchen Auflösung liefern das angebliche Resultat, wie der Verf. nachweist, nicht. D. Red.

„Man übergiesst das im Handel vorkommende Berlinerb
in einem irdenen Gefässe mit Salzsäure dergestalt, dass es
derselben ganz bedeckt ist. Auch Schwefelsäure kann an
wendet werden; nur muss man diese, nachdem das Berlinerb
durch Vermischung mit der Säure weiss geworden ist, du
Zusatz eines gleichen Volumens Wasser verdünnen. W
das Blau 24 bis 48 Stunden lang mit der Säure gestanden h
setzt man der Masse eine grosse Menge Wasser zu, rührt
um, wartet bis die Farbe zu Boden gefallen ist, zieht die kl
Flüssigkeit mittelst eines Hebers ab und wiederholt auf glei
Weise mit frischem Wasser das Auswaschen so lange, bis
Waschflüssigkeit beim probeweisen Zusatze einer kleinen Me
von aufgelöstem blausaurem Eisenkali nicht mehr blau gefä
wird, also keinen Eisengehalt mehr zeigt. Man bringt das
behandelte Blau auf ein Filter, wo man es gänzlich abtrop
lässt."

„Um dasselbe aufzulösen, versetzt man es mit *Kleesä*
(Sauerkleesäure, Oxalsäure), reibt es damit gut zusammen
fügt nach und nach kaltes (am besten destillirtes) Wasser
bis eine Auflösung von dem erforderlichen Grade der Verd
nung entstanden ist. Zur Darstellung einer concentrirten B
linerblau-Auflösung wird gewöhnlich so viel Kleesäure erf
dert, als dem sechsten Theile des Gewichtes des Berlinerbl
(letzteres trocken und vor der Behandlung mit Säure ge
gen) gleich ist. Will man eine verdünnte Auflösung haben
muss man mehr Kleesäure anwenden."

„Berlinerblau, welches nicht durch Ausziehung mit S
vorbereitet worden ist, bedarf viel mehr Kleesäure, um auf
löst zu werden, nämlich das Doppelte oder Dreifache se
eigenen Gewichtes; und selbst dann setzt es sich aus der A
lösung beim ruhigen Stehen wieder zu Boden, was nicht
Fall ist, wenn man Salzsäure oder Schwefelsäure auf die o
angezeigte Weise angewendet hat."

„Um aus der Berlinerblau-Auflösung eine Schreibtinte
bereiten, welche durch chemische Mittel nicht ganz ver
wird, kocht man gleiche Theile Pottasche und Schellack
Wasser, bis sich der Schellack ganz oder grösstentheils a
gelöst hat, reibt diese Flüssigkeit mit etwas Lampenschw

sammen und vermischt sie endlich mit einer angemessenen enge der obigen Berlinerblau-Auflösung.“

Die im Vorstehenden beschriebene Methode, das Berlinerau aufzulösen, bietet in rein chemischer wie in technischer insicht ein grosses Interesse dar. In letzterer Beziehung fällt r Gedanke zuerst auf eine Anwendung dieser Auflösung zum ärben der Stoffe aus Wolle, Baumwolle etc.; aber es ist erst och ein Mittel ausfindig zu machen, wodurch die Farbe auf en in der blauen Flüssigkeit behandelten Zeugen befestigt ird, so dass sie sich nicht mit Wasser wieder auswaschen sst. Zum Färben (Anstreichen) der blauen Taffet- und Bluen-Papiere taugt die Auflösung sehr gut, wenn man sie, leich andern zu diesem Zwecke gebrauchten Farben, mit ummi versetzt. Als Schreibtinte gebraucht, fliesst die Berlierblau-Auflösung (mit oder ohne Gummi-Zusatz) vollkommen icht und gut aus der Feder und giebt eine feurig blaue arbe, wenn man sie so weit durch Wasserzusatz verdünnt t, dass sie nicht zu blass ist und doch in den dicken Strien keinen Kupferschimmer beim Eintrocknen annimmt. Allein ese blaue Tinte wird natürlich durch Alkalien zerstört. Bei lligraphischen Arbeiten, wo es auf die Fähigkeit der Tinte, Alkalien zu widerstehen, nicht ankommt, wird man sie igens vollkommen brauchbar finden. Als blaue Saftfarbe n Illuminiren kann sie ebenfalls sehr gut dienen.

Ueber die Menge von Kleesäure, welche zur Auflösung Berlinerblaues erfordert wird, so wie über das Verhalten Auflösung und des in ihr befindlichen kleesauren Berlinerues, enthalten die Angaben der Erfinder theils sehr unvollndige Nachrichten, theils gar nichts. Es schien mir intersant, diese Puncte durch einige Versuche etwas mehr in das cht zu setzen und zugleich zu ermitteln, ob und in wiefern vorläufige Behandlung mit Salzsäure oder Schwefelsäure rklich unerlässlich sei.

Die Erfinder scheinen anzunehmen, dass die eben genann zwei Säuren dem käuflichen Blau einen bedeutenden Theil s in ihm enthaltenen Eisenoxyds entziehen müssten. Für se Ansicht schien sich, nach dem, was in der Chemie über Berlinerblau bekannt ist, wenig Wahrscheinlichkeit darzuten. Dagegen ist offenbar, dass die Ausziehung mit Salz-

säure oder Schwefelsäure von wesentlichem Nutzen sein wer
wenn man etwa eigentliches *Berlinerblau* und nicht *Parise*
blau anwendet, nämlich zur Entfernung der in ersterem befin
lichen Thonerde. Man kann aus der Patent-Beschreibung nic
ersehen, ob die Erfinder die eine oder die andere Art der käu
lichen Farbe angewendet haben. Jedenfalls würde es sehr u
zweckmässig sein, Berlinerblau zu gebrauchen, wenn man b
dem (zwar theurern aber viel farbereichern) Pariserblau d
vorläufige Behandlung mit Säure ersparen könnte. Es ist b
kannt, dass, wenn diese Farben mit einer nicht vollständig ox
dirten Eisen-Auflösung bereitet und nach der Fällung erst
der Luft völlig blau geworden sind, sich in ihnen eine gewis
Menge des sogenannten *basischen Berlinerblaues* befindet, we
ches einen Ueberschuss von Eisenoxyd enthält. Diesen letzt
ren wegzuschaffen konnte vielleicht eine wesentliche Bedingu
der Auflöslichkeit sein, wodurch die Ausziehung mit Salzsäu
oder Schwefelsäure gerechtfertigt würde. Ich überzeugte mi
jedoch durch den Versuch, dass käufliches Berlinerblau u
Pariserblau bei dieser Behandlung nur eine sehr wenig eise
haltige Flüssigkeit lieferte, und beschränkte daher meine fo
genden Versuche zunächst auf die Anwendung von ganz re
nem *Pariserblau*, welches im käuflichen Zustande verbrau
wurde, ohne weder mit Salzsäure noch mit Schwefelsäure
Berührung gesetzt zu werden.

Als ich 6 Loth Pariserblau, zu feinem Pulver gerieb
mit 1 Loth krystallisirter Kleesäure innig vermengte, 2 Pf
destillirtes Wasser unter fortgesetztem Reiben hinzufügte
die Mischung dann 24 Stunden lang stehen liess, verwand
sich dieselbe in eine Art von dickem Sirup. Dieser, mit 2 Pf
Wasser ferner verdünnt, gab eine scheinbar ziemlich vollk
mene Auflösung, welche jedoch, als sie durch Druckpapier
trirt wurde, einen beträchtlichen unaufgelösten Rückstand
dem Filter liess. Das Durchgelaufene war eine tiefblaue Fl
sigkeit, welche, um als hellblaue Schreibtinte brauchbar zu s
noch mit ziemlich viel Wasser vermischt werden musste.
auf dem Papier-Filter gebliebene dicke Brei hatte die Eig
schaft, sich in einer grösseren Wassermenge zu einer d
kelblauen Flüssigkeit aufzulösen, welche, ohne einen Rü
stand zu lassen, durch Papier filtrirt werden konnte. Es

raus zu schliessen, dass die Auflösung nur wegen Mangel Wasser nicht gleich anfangs vollständig stattgefunden hatte.

Um zunächst etwas genauer zu finden, in welcher Menge s Pariserblau von Wasser aufgelöst werde, wenn man dies in Verbindung mit einem grössern oder geringern Antheile Kleesäure anwendet, bereitete ich folgende fünf Mischungen:

No. I. 6 Thl. Pariserblau, 1 Th. kryst. Klees. 256 Th. Wass.
No. II. 6 Thl. Pariserblau, 1 Th. kryst. Klees. 128 Th. Wass.
No. III. 2 Thl. Pariserblau, 1 Th. kryst. Klees. 256 Th. Wass.
No. IV. 2 Thl. Pariserblau, 1 Th. kryst. Klees. 64 Th. Wass.
No. V. 8 Thl. Pariserblau, 16 Th. kryst. Klees. 256 Th. Wass.

Das fein gepulverte Pariserblau wurde mit der Kleesäure durch Zusammenreiben genau vermengt, dann das Wasser unter fortwährendem Reiben portionenweise zugesetzt. Nachdem alle diese Mischungen 24 Stunden, unter öfterem Umrühren, gestanden hatten, filtrirte ich sie durch doppeltes Druckpapier. Auf dem Filter blieb von No. III nur ein dünner blauer Ueberzug, dagegen von den übrigen Proben mehr oder weniger eines dicken Schlammes, der sich in grösserer Wassermenge beinahe gänzlich auflösen liess. Besonders bedeutend war die Menge dieses Rückstandes von den Proben No. I, II und V, obschon namentlich bei No. V die Flüssigkeit vor dem Filtriren eine fast vollkommene Auflösung zu sein schien. Es war aus diesem Umstande zu schliessen, dass die Abscheidung eines Theiles Berlinerblau erst während der Zeit, die über dem Filtriren verfloss, stattgefunden hatte. Diese Annahme bestätigte sich durch das Verhalten der durch das Filter gegangenen Flüssigkeiten. Nachdem nämlich alle diese Flüssigkeiten drei Tage lang in Ruhe gestanden hatten, wurden sie auf's Neue durch doppeltes Druckpapier filtrirt, und nun gingen nur No. I und III fast ohne Rückstand und mit tiefblauer Farbe durch; No. II, IV und V aber setzten auf dem Filter von Neuem eine bedeutende Menge sirupartigen Schlammes ab, welcher im äussersten Grade langsam filtrirte, wobei das Durchlaufende mehr hellblau war und allmählig immer blässer wurde. Von allen den filtrirten Flüssigkeiten wurden genau abgewogene Mengen in der Wärme abgedampft und der trockene Rückstand wieder gewogen. Dabei waren die Resultate in mehreren Hinsichten sehr verschieden. N. I, II, III und IV wurden durch die Con-

centration sirupartig und trockneten endlich zu einer erda
nicht krystallinischen, in Wasser wieder auflöslichen Mas
welche bei No. I dunkelblau mit starkem Kupferschimmer,
feinem Pariserblau, bei No. II, III und IV schmuzigbla
vielen weissen Theilchen (ausgeschiedener Kleesäure) ver
war. In der Auflösung No. V dagegen schlug sich,
kaum bis auf die Hälfte verdampft war, alles Blau in
Pulvergestalt nieder, während die über dem Bodensatz
hende Flüssigkeit farblos erschien, und nachdem ein The
letzteren abgegossen war, schoss bei weiterem Abda
Kleesäure in grossen blaugefärbten Krystallnadeln an. A
Wand der Abdampfschale zeigten sich in der daselbst
setzten unkrystallisirten Kruste von Kleesäure viele brau
Flecken eines Eisenoxydsalzes, die Säure hatte mithin
oxyd aus dem Berlinerblau ausgezogen. Diess ergab sich
deutlicher dadurch, dass bei dem höchst langsam fortsch
den Abtropfen des auf dem Filter gebliebenen Schlamme
letzt blos eine grünlichgelbe, stark saure und eisen
Flüssigkeit durchging. Tausend Gewichttheile der vier
genannten Auflösungen hinterliessen folgende Mengen
nen Rückstandes:

No. I.	13 Theile.
No. II.	$15\frac{1}{4}$ "
No. III.	$7\frac{7}{8}$ "
No. IV.	22 "

Nimmt man an (was in Ermanglung eines sichrern A
punctes erlaubt sein mag), dass in den zwei Mal filtrirte
lösungen das Verhältniss zwischen Wasser und Kleesäur
das nämliche gewesen sei, wie bei der Bereitung der
Flüssigkeiten (No. I und III = 256: 1; No. II = 12
No. IV = 64: 1), und berechnet man in den Abdamp
Rückständen (wegen der angewendeten Wärme) die Kl
im verwitterten Zustande, wo ihre Krystalle $28\frac{1}{2}$ Procent
ser verloren haben: so ergiebt sich für die der Abda
unterworfenen Flüssigkeiten folgende Zusammensetzung i
Theilen:

	No. I.	No. II.	No. III.	No. IV.
Wasser	985,90 —	982,56 —	991,02 —	973,67
Kryst. Kleesäure	3,85 —	7,68 —	3,87 —	15,21
Pariserblau	10,25 —	9,76 —	5,11 —	11,12
	1000	1000	1000	1000.

Können nun gleich, wie schon bemerkt, diese Zahlen nicht als völlig zuverlässig gelten *), so lehren sie doch: 1) dass die grösste Menge von Pariserblau, welche die Kleesäure bei diesen Versuchen bleibend aufgelöst hatte, nahe das Dreifache der krystallisirten Säure und nicht viel über 1 Procent des Wassers betrug (No. I). — 2) Dass eine grössere Säuremenge (eine concentrirtere Auflösung von Kleesäure) nichts oder sehr wenig dazu beiträgt, die Quantität des aufgelösten Pariserblaues zu vermehren (No. II und IV), wobei schon die sichtbare Ausscheidung der Säure in dem Abdampfungs-Rückstande den Beweis liefert, dass ein grosser Theil Kleesäure als unnütze Beimengung vorhanden, d. h. nicht mit dem Pariserblau in Verbindung getreten war. — 3) Dass die Auflösung Nr. III nur darum ärmer an blauem Farbstoffe war als No. I, weil bei jener, als sie bereitet wurde, zu wenig Pariserblau vorhanden gewesen war.

Um nun ferner zu ermitteln, ob es nicht durch Abände-

---

*) Die Flüssigkeit No. III, welche von allen am wenigsten Rückstand in den beiden Filtrationen gelassen, hätte, nach dem angewendeten Verhältnisse der Materialien, bestehen müssen aus 988,42 Wasser, 3,86 kryst. Kleesäure, 7,72 Pariserblau. Es würde hieraus folgen, dass 2,61 des letztern, oder der dritte Theil, sich abgeschieden habe, wenn nicht mit Wahrscheinlichkeit anzunehmen wäre, dass die Rückstände vom Filtriren mehr Kleesäure enthielten, als aus dem Verhältnisse der in ihnen befindlichen Menge Flüssigkeit allein folgt. Die Auflöslichkeit dieser Rückstände im Wasser scheint nämlich ziemlich sicher darauf hinzuweisen, dass sie nicht Gemenge von ein wenig Kleesäure-Auflösung mit unverändertem Blau sind, sondern dass letzteres einen Antheil Kleesäure in chemische Verbindung aufgenommen hat. Unter dieser Voraussetzung aber würde in den obigen Zahlenangaben die Menge der Kleesäure als zu gross, und jene des Pariserblaues als zu klein dastehen. Die Entscheidung hierüber würde nur durch eine chemische Analyse an die Hand gegeben werden, deren Ausführung für den rein technischen Zweck der gegenwärtigen Versuche überflüssig erschien.

rung der Verhältnisse möglich sei, eine concentrirtere Auflös von Blau zu gewinnen, wurden folgende Mischungen bere

No. VI. 3 Theile Pariserblau, 1 Th. krystallisirte K säure, 192 Th. Wasser;

No. VII. 6 Theile Pariserblau, 1 Th. kryst. Kleesä 360 Th. Wasser.

Beide wurden nach drei Tagen filtrirt und gaben d einen beträchtlichen Rückstand. Abgedampft hinterliess die A lösung No. VI $14\frac{3}{4}$ Theile und No. VII $13\frac{1}{8}$ Theile aus 1 Flüssigkeit. In obiger Weise berechnet, wären also diese A lösungen folgendermaassen zusammengesetzt gewesen:

	No. VI.		No. VII.
Wasser	983,78	—	986,10
Krystallis. Kleesäure	5,13	—	2,74
Pariserblau	11,09	—	11,16
	1000		1000.

Der Zweck, eine stärkere Auflösung von Blau zu gew nen, ist also nicht erreicht worden und es geht aus den geg wärtigen Resultaten, wenn man sie mit den obigen, No. I, III, IV und V, zusammenhält, entschieden hervor:

1) Dass eine sehr geringe Menge Kleesäure hinreicht, das Pariserblau in Wasser auflöslich zu machen. 2) Dass Verhältniss der Kleesäure zum Wasser ebenfalls nur sehr k zu sein braucht, ja sogar eine starke Kleesäure-Auflösung niger geneigt ist, Pariserblau aufzunehmen *). 3) Dass Auflösung der Kleesäure, welche 360 Theile Wasser ge 1 Theil krystallisirter Säure enthält, eben so viel Blau a nimmt, als eine solche, worin auf 1 Th. Säure nur 256, 1 128 oder 64 Theile Wasser sich befinden. 4) Dass 1000

*) Es scheint, dass diejenigen Auflösungen, welche am we sten Kleesäure enthalten, die beständigsten sind und nach läng Zeit zwar einen geringen Bodensatz bilden, aber noch durchaus d kelblau bleiben, wogegen die mit mehr Kleesäure bereiteten allmä sich in zwei Schichten trennen, von welchen die obere (und k nere) eine klare, blassgelbliche, Kleesäure und Eisen (aber kein B enthaltende Flüssigkeit ist. Diese Veränderung bemerkte ich z bei einer mit viel Kleesäure und etwas Gummi versetzten Auflös die als Tinte gebraucht werden sollte, und selbst bei einigen Kleesäure ziemlich armen Auflösungen (No. III, IV), welche Gummi enthielten.

wichttheile Wasser in allen diesen Fällen nur 10 bis 11 Th. Pariserblau auflösen oder vielleicht ein wenig mehr, wenn die Vermuthung Grund haben sollte, dass etwas Kleesäure mit dem beim Filtriren nicht durchgegangenen Blau in Verbindung getreten ist.

Nachdem sich eine so geringe Auflöslichkeit des Pariserblaues, wie sie nach der dunklen Farbe der Auflösung kaum erwartet werden konnte, dargethan hatte, fand ich mich bewogen, zu der vorläufigen Behandlung des Blaues mit Salzsäure oder Schwefelsäure zurückzukehren, um zu sehen, ob sich etwa doch auf diese Weise eine erheblichere Menge der Farbe dem Wasser mittheilen liesse.

In dieser Absicht wurde zunächst eine Portion des in den vorhergehenden Versuchen angewendeten käuflichen Pariserblaues mit Salzsäure nach der Vorschrift behandelt, dann mit Wasser völlig ausgewaschen und wieder getrocknet. Eine andere Portion rieb ich mit dem $2\frac{1}{2}$fachen Gewichte concentrirter Schwefelsäure zu einem Brei, verdünnte diesen nach 24 Stunden mit Wasser und wusch ihn wiederholt durch Sedimentiren mit Wasser aus, bis dieses nicht mehr sauer war. Sodann wurden folgende zwei Mischungen bereitet, die ich nach Ablauf von zwei Tagen filtrirte:

No. VIII. 6 Theile des mit Salzsäure behandelten Blaues, Th. krystall. Kleesäure, 256 Th. Wasser;

No. IX. 8 Th. des mit Schwefelsäure behandelten Blaues, Th. krystall. Kleesäure, 256 Th. Wasser.

No. VIII liess beim Filtriren wenig unaufgelöste Theile und von 1000 Theilen der filtrirten Flüssigkeit beim Abdampfen $1\frac{1}{3}$ Theil Rückstand.

Von No. IX wurde das Filter nur blau gefärbt, und 1000 Theile der durchgegangenen Auflösung gaben einen Abdampfungs-Rückstand, welcher 23,9 Th. betrug. Hiernach würde folgende Zusammensetzung dieser beiden Auflösungen, unter den schon bekannten Annahmen, zu berechnen sein:

	No. VIII.		No. IX.
Wasser	974,58	—	966,02
Krystallisirte Kleesäure	3,81	—	3,78
Pariserblau	21,61	—	30,20
	1000		1000,

und es ist somit entschieden, dass die vorbereitende Behandlung des Pariserblaues mit Salzsäure oder Schwefelsäure die Auflöslichkeit des Pariserblaues bedeutend vermehrt, indem 1000 Theile Wasser bei dem Versuche No. VIII 22,17 Th. (die ganze vorhandene Menge, welche 23,44 betrug, bis auf einige nicht fein genug zerriebene Theilchen), und bei dem Versuche No. IX 31,26 Th. Blau (genau die ganze angewendete Menge) aufgenommen haben. Es ist hiernach wahrscheinlich, dass selbst eine noch grössere Quantität aufgelöst werden würde, doch habe ich darüber keine Versuche angestellt.

Schliesslich muss bemerkt werden, dass die ein Mal filtrirten Auflösungen des mit Salz- oder Schwefelsäure vorbereiteten Pariserblaues nicht, wie die des unzubereiteten käuflichen Blaues, im Laufe von ein paar Wochen einen Bodensatz bilden, sondern sich in unveränderter Mischung erhalten.

XXIV.

Ueber die Entfärbung des Palmöles.

Von

WILHELM DAVIDSON.

(The Edinb. new Phil. Journ. Januar—April 1840. S. 256.)

Das Palmöl ist lange in geringer Menge bei der Verfertigung gelber Seife gebraucht worden, kann aber wegen der grossen Menge darin enthaltenen Farbstoffes niemals das Talg selbst bei gelber Seife ersetzen, wenn ihm nicht theilweise oder ganz sein Farbstoff entzogen wird. Die Seifenfabricanten haben sich zu diesem Zwecke der Salpetersäure bedient, und sie hat die Wirkung, dem Oele eine blassgelbe Farbe zu geben. Sobald aber die mit ihm vereinigte Säure durch das Alkali bei der Seifenbereitung gesättigt wird, kommt die dunkelrothe Farbe des Oeles wieder zum Vorschein. Dieses Verfahren hilft also nichts. Es ist daher ein Bedürfniss, Palmöl so zu entfärben, dass seine Farbe nicht im Geringsten beim Zusetzen des Alkali's wieder zum Vorschein kommt. Denn aus den im Grossen angestellten Versuchen von Seifenfabricanten hat sich ergeben, dass Palmöl mit Natron eine so gute Seife bildet, als dieses Alkali mit Talg. Chlorkalk besitzt die Eigenschaft, dem Palmöl seine Farbe gänzlich zu entziehen. Wird aber der Kalk nicht von ihm

geschieden, so werden seine Eigenschaften zerstört. Diess kann indessen leicht durch folgendes Verfahren bewirkt werden, und da der Preis des Palmöles 10 Procent und darüber wohlfeiler ist als Talg, so leuchtet das Vortheilhafte bei Anwendung des erstern ein.

Man nimmt 7 bis 14 Pfund Chlorkalk und ungefähr zwölfmal so viel Wasser. Der Chlorkalk wird in einem Mörser oder in einem Apparate ähnlicher Art zerrieben, unter allmähligem Zusetzen eines Theiles Wasser, so dass die Masse zuerst einen schlüpfrigen und weichen Teig bildet, und dann des übrigen, welches dem Ganzen die Consistenz von Sahne giebt. Der Zweck dieses sorgfältigen Zerreibens ist, jedes Theilchen an dem Pulver zu zermalmen, so dass es nachher zu inniger Vereinigung mit dem Oele geeignet ist. Dann werden 112 Pfund Palmöl flüssig gemacht, und wenn das Ganze geschmolzen ist, so entfernt man das Feuermaterial von dem Ofen, giesst die Chlorkalklösung hinein und rührt sorgfältig mit einem Stücke Holz um, so dass sich das Ganze innig verbindet. Man lässt es dann erkalten und hart werden, zertheilt es nachher in so kleine Stücke als möglich und setzt diese zwei oder drei Wochen der Luft und dem Lichte aus. Hierauf wird es in ein Gefäss gebracht, welches sogleich beschrieben werden soll; es wird dieselbe Gewichtsmenge Schwefelsäure (welche zuvor mit etwa 20 Theilen Wasser verdünnt wurde), wie vom Chlorkalke, zugesetzt, bei einer mässigen Hitze gekocht, bis das Oel klar von dem hölzernen Rührer abläuft. Beim Beginnen des Kochens schäumt die Flüssigkeit leicht auf, was durch beständiges Rühren und gelegentlich durch Zusetzen von kaltem Wasser gemässigt werden muss. Nachdem das Ganze hinlänglich gekocht hat, was je nach der angewandten Menge verschieden ist, kann man es erkalten lassen, worauf das Palmöl oben sich befindet und die saure Flüssigkeit mit dem unlöslichen schwefelsauren Kalk zu Boden gesunken ist. Bei diesem Verfahren ist die Anwendung von mehr Säure vorgeschrieben worden, als zur völligen Zersetzung des Chlorkalkes erforderlich ist. Aber ein Ueberschuss von Säure erleichtert die Klärung des Oeles und kann für eine künftige Operation aufbewahrt werden, um keinen Verlust zu erleiden.

Das sich am besten dazu eignende Gefäss ist ein gussei-

serner mit Blei ausgelegter Kessel, welcher über einem gewö
lichen Ofen angebracht ist. Denn dieses Metall wird von d
entweichenden Chlor und der Säure weniger angegriffen
Eisen oder Kupfer. Aus diesem Grunde dürfen auch ke
aus den letztern beiden Metallen verfertigte Mörser zum Z
reiben des Chlorkalkes mit Wasser gebraucht werden.

Ein beträchtlicher Vortheil wird dadurch erhalten, d
man das Palmöl einige Zeit mit dem Chlorkalke in Verbindu
lässt, ehe man es mit Schwefelsäure kocht, denn selbst ei
Woche bewirkt eine beträchtliche Veränderung in dem Fo
schreiten der Entfärbung. Diess lässt sich leicht erklären. D
Chlor des Chlorkalkes wirkt in dem einen Falle allmählig
das Oel, so dass es dasselbe seiner Farbe beraubt, und w
ganz darauf verwendet. Kocht man aber sogleich, nachd
beide vereinigt sind, so entweicht eine beträchtliche Me
Chlor. Auch erspart man dadurch viel, dass man den gan
Chlorkalk in Gestalt eines dünnen Breies mit dem Oele verbi
det, statt ihn in klarer Auflösung damit zusammenzubring
denn bei dem letzteren Verfahren vereinigt sich ein beträch
cher Theil der Flüssigkeit nicht völlig mit dem Oele, und m
benutzt folglich nicht seine ganze entfärbende Kraft. Es w
jedoch weit mehr Säure erfordert, wenn sich der ganze Chl
kalk mit dem Oele verbunden hat, als wenn man eine kl
Auflösung gebrauchte. Da aber Schwefelsäure viel wohlfei
als Chlorkalk ist, so ist ein Ueberschuss derselben weni
kostspielig als ein Ueberschuss von letzterem. Diese Behar
lung mit der grössten Menge von Chlorkalk, welche angegel
wurde, macht das Palmöl so weiss wie gewöhnliches käuflic
Talg, wenn sich das Oel und der Chlorkalk nur innig
einander verbunden haben und die Masse eine oder zwei W
chen der Luft und dem Lichte ausgesetzt wurde, und es ka
zur Bereitung von weisser Seife gebraucht werden. Soll es a
zur Bereitung gelber Seife angewendet werden, so braucht
nicht so sehr gebleicht zu werden und es ist daher weit w
niger Chlorkalk und Schwefelsäure erforderlich.

Nachschrift.

Die *Society of Arts* stattet darüber folgenden von Fyfe erfassten Bericht ab:

Das von Dr. Davidson vorgeschlagene Verfahren wurde it einem Palmöl versucht, dessen Farbe sehr dunkel war, und es elang vollkommen, es bis zu dem Grade zu bleichen, dass es ur Bereitung weisser Seife angewendet werden konnte.

Ich finde blos einen Einwand gegen das Gelingen der prakschen Anwendung dieses Verfahrens. Der Chlorkalk bleicht ei seiner ersten Anwendung bis zu einem gewissen Grade, und as vollständige Bleichen scheint nachher durch die Einwirkung es Lichtes bewirkt zu werden. Hieraus folgt die Nothwenigkeit, das erstarrte Oel in Stücke zu zerbrechen und es häufig mzurühren, so dass immer neue Oberflächen dem Lichte ausesetzt werden. Geschieht diess nicht, so geht die Entfärbung ngsam vor sich. Bei ein wenig Oel kann das Bleichen in einem der zwei Tagen bewirkt werden. Die Zeitdauer hängt natürch von der Beschaffenheit des Wetters ab. Bei Sonnenschein eht es schnell vor sich. Ist die Menge sehr gross, so lässt ich vermuthen, dass eine weit längere Zeit dazu erforderlich t, als Dr. Davidson erwähnt. Diess ist aber eine blosse Verutbung. Die behandelte Menge überstieg bei mir nicht ein 'iertel Pfund, und doch waren bei sehr häufigem Umrühren ıst vierzehn Tage dazu erforderlich. Indessen war mit Ausahme der drei letzten Tage das Wetter ungünstig, indem nur 'enig Sonnenschein war.

Ist dieser Einwand bei Anwendung des Verfahrens im rossen ungültig, so betrachte ich das vorgeschlagene Verfahen als wohl geeignet, den beabsichtigten Zweck zu erreichen.

XXV.
Ueber die Entfernung des stinkenden Geruches von Fischthranen.

Von
WILHELM DAVIDSON zu Glasgow.

(*The Edinb. new Phil. Journ. Januar — April 1840. S. 258.*)

Der Haupteinwand gegen die Anwendung der gemein Fischthrane zum Brennen in Lampen und zu andern Zweck ist ihr widriger Geruch, und dieser steht häufig nicht im Ve hältniss zu ihren andern Eigenschaften. Blasser Robbenthr ist im Allgemeinen sehr durchsichtig und brennt gut, obglei sein Geruch oft fast unerträglich ist. Ich gab in dem *Edi burgh Journal of Science* vor mehreren Jahren ein Verfahr an, nach welchem die stinkendsten Fischthrane von ihrem übl Geruche befreit werden können, und mehrere seit dieser Z mit Seehundsthran u. s. w. von äusserst faulem Geruche ang stellte Versuche haben diese Resultate bestätigt. Das Verfahr ist wohlfeil und besteht in der Anwendung von Chlorkalk. Di ses Agens scheint nicht die Eigenschaft zu besitzen, de Thrane seinen eigenthümlichen und natürlichen Geruch zu ne men, wie er z. B. wenig Wirkung auf feines Wallrathöl h sondern seine Wirkung scheint sich vorzüglich auf Entfernu des Gestankes zu beschränken, welcher die Folge der Fäulni ist. Je stinkender daher das Oel ist, eine desto grössere Ve änderung wird durch das Verfahren bewirkt. Die erforderlic Menge Chlorkalk ist nach der Fäulniss des Thranes verschi den, im Allgemeinen aber ist 1 Pfund davon auf 112 Pfu Thran hinreichend. Ist aber der Thran ausserordentlich fa so können auch wohl $1\frac{1}{2}$ oder 2 Pfund davon erforderlich se Das Verfahren ist folgendes: Man nehme 1 Pfund Chlorka und ungefähr zwölfmal so viel Wasser. Der Chlorkalk wi in einem Mörser oder in einem Apparate ähnlicher Art un allmähligem Zusetzen von einem Theile Wasser zerrieben, dass die Masse zuerst einen schlüpfrigen und weichen Teig b det, und dann das übrige Wasser zugesetzt, welches dem Ga zen die Consistenz von Rahm giebt. Der Zweck dieses sorgfältig Zerreibens ist, jedes Theilchen des Pulvers zu zermalmen, dass es einer innigen Verbindung mit dem Thrane fähig i

Diese Masse vermische man gehörig mit dem Thrane durch häufiges und sorgfältiges Umrühren. Man lässt dann beide Körper einige Stunden beisammen, setzt darauf 1 Pfd. Schwefelsäure zu, welche zuvor mit 20 oder 30 Theilen Wasser verdünnt wurde, und kocht das Ganze bei gelinder Hitze unter beständigem Umrühren, bis die Thrantropfen von dem Ende des Rührholzes abträufeln. Nach beendigtem Kochen lässt man den Thran einige Stunden sich setzen und nimmt ihn von dem angesäuerten Wasser ab. Ein gewöhnlicher gusseiserner mit Blei ausgelegter Kessel eignet sich am besten dazu. Es kann aber auch ein kupfernes oder eisernes Gefäss gebraucht werden, wenn die Menge Säure nicht zu gross ist. Zum Zerreiben des Chlorkalkes darf man jedoch keinen kupfernen oder eisernen Mörser nehmen. Auf diese Weise behandelter Fischthran scheint eben so gut als derselbe Thran zu brennen, welcher diesem Verfahren nicht unterworfen wurde.

Bericht der Society of Arts über vorstehende Abhandlung.

Dieses Verfahren besteht in der Anwendung von Chlorkalk. Es wurde, wie es empfohlen war, mit zwei Exemplaren der von Dr. Davidson erwähnten Thrane, Robbenthran und Wallfischthran, probirt. Sie wurden von dem Chlorkalk angegriffen, aber ihnen keinesweges ihr Geruch benommen. Dr. Davidson äussert, dass Chlorkalk keine Wirkung auf den eigenthümlichen oder natürlichen Geruch der Thrane habe, sondern hauptsächlich sich auf die Entfernung des üblen Geruches beschränke, welcher die Folge der Fäulniss ist. Ob der Geruch der probirten Thrane durch Fäulniss verursacht wurde oder nicht, kann ich nicht sagen; gewiss aber ist, dass er durch den Chlorkalk nur wenig verändert wurde. Angenommen, der Chlorkalk entferne den Geruch, so giebt es doch einen Einwand gegen seine Anwendung, der sich vielleicht durch Versuche beseitigen lässt. Ich meine nämlich die Wirkung des Kalkes auf den Thran und die Bildung von Seife, wodurch nicht allein Thran verloren geht, sondern es auch schwierig wird, ihn von den Unreinigkeiten abzuscheiden. Schütteln mit Wasser, nachdem die Mischung, wie empfohlen wird, mit sehr verdünntem Vitriolöle gekocht worden war, bewirkt, wenn man das Ganze

ruhig hinstellt, ein Niederfallen von schwefelsaurem Kalk, der Thran bleibt aber immer noch milchicht. Ich fand es für nöthig, den Thran durch Löschpapier zu filtriren, um ihn wieder so durchsichtig zu machen, als er es ursprünglich war.

XXVI.
Fabrication des Flintglases.

Hr. Bontems, Director der Glasfabrik zu Choissy le Roi, hat der Pariser Akademie eine Abhandlung vorgelesen, in welcher er das Verfahren beschreibt, mittelst dessen es ihm gelungen ist, Kronglas und Flintglas ganz frei von Streifen und Blasen und vollkommen weiss darzustellen.

Es gelang zuerst Hrn. Guinand, Flintglas ohne Streifen darzustellen, indem er das geschmolzene Glas umrührte, bis es eine vollkommen homogene Masse darstellte. Das Umrühren geschah mittelst thönerner unschmelzbarer Cylinder, die unten geschlossen und oben offen waren und in welche Eisenstäbe gesteckt wurden, mit deren Hülfe man die Thoncylinder so lange als nöthig war in der Glasmasse umherbewegen konnte. Bontems hat später gefunden, dass die blasenfreie Beschaffenheit des Flint- und Kronglases von dem Verhältniss der Bestandtheile des Glases und der Regulirung des Feuers gegen Ende der Operation abhängig ist. Während man bisher dem Flintglase keine grössere Dichte als 3,2 geben konnte, ohne seiner Weisse zu schaden, so hat er Flintglas von 3,6 sp. G. so weiss als das schönste Krystallglas, und Kronglas so weiss als das schönste Spiegelglas erhalten. Er wird im Stande sein, Flintglas und Kronglas in Scheiben von 40 — 60 Centimeter Durchmesser zu liefern.
(*Journ. d. Pharm. Mars 1840.*)

XXVII.
Natürliches Schwefelcadmium.

Das Mineral, von welchem das *Edinb. phil. Journ. Jan. — April 1840* eine Beschreibung ohne Nennung des Verf. giebt, hat den Namen *Greenockit* erhalten. Seine Krystallform ist wahrscheinlich prismatisch, die Farbe zwischen honig- und orangegelb, selten in's Braune geneigt. Der Strich röthlich-orange. Es besitzt Harzglanz, etwas in's Demantglänzende ge-

igt. Es ist halbdurchsichtig bis halbdurchscheinend. Härte
5. Sp. G. 4,8. Das Mineral findet sich bei Bishopton in
nfrewshire in einem porphyr- und mandelsteinartigen Trapp,
elcher Krystalle von Feldspath und Mandeln von Kalkspath,
ünerde u. s. w. enthält. Eine Untersuchung von A. Con-
ll zeigte, dass das Mineral reines Schwefelcadmium Cd S
. Es enthält kein Zink und seine einzige Verunreinigung be-
ht in etwas Eisenoxyd. Man unterscheidet es von der Zink-
ende sehr leicht durch das Verhalten vor dem Löthrohre. Beim
rhitzen mit Soda auf Kohle bildet es einen gelbrothen Ring
n Cadmiumoxyd statt des weissen der Zinkblende.

XXVIII.

Nachträgliche Bemerkungen zur Abhandlung les Hrn. Prof. v. Kobell über Vervielfältigung on Zeichnungen durch Galvanismus (S. 151).

Nebst einer Kupferbeilage.

Schon jetzt kann ich das S. 156 gegebene Versprechen
rfüllen, dem Journale den Abdruck einer nach der Methode
es Hrn. von Kobell erhaltenen Kupferplatte beizulegen, da be-
eits der erste von mir angestellte Versuch ein vollkommen be-
riedigendes Resultat geliefert hat. Das beiliegende Blättchen
st der Abdruck einer genau nach dem beschriebenen Verfah-
en erhaltenen Platte, die ich zum Ueberfluss bis auf $1\frac{1}{2}$ Linie
Dicke hatte anwachsen lassen. Die Lösung der Platte von der
Unterlage erfolgte ohne alle Schwierigkeit; die Platten fielen
on selbst aus einander, als die Ränder abgefeilt waren. Die
Zeichnung wurde mit eingedicktem Terpentinöl, in welches Ei-
enroth eingerieben war, aufgetragen. Letzteres hatte nicht die
gehörige Feinheit, die Farbe war etwas körnig und liess sich
nicht gut mit dem Pinsel vertheilen. Man erkennt diesen Fehler
n den Abdrücken der Platte wieder und erhält dadurch einen
Beweis der vollkommnen Genauigkeit und Schärfe, mit welcher
lie präcipitirte Platte das Original wiedergiebt. Der Abdruck
eigt zugleich, dass auch die zartesten Töne, welche nur durch
inen Hauch von Farbe hervorgebracht sind, beim Abdrucke
er Platte zum Vorschein kommen. Die Stärke der Auflage hat
s zwar unmöglich gemacht, allen Exemplaren gleich gute Ab-

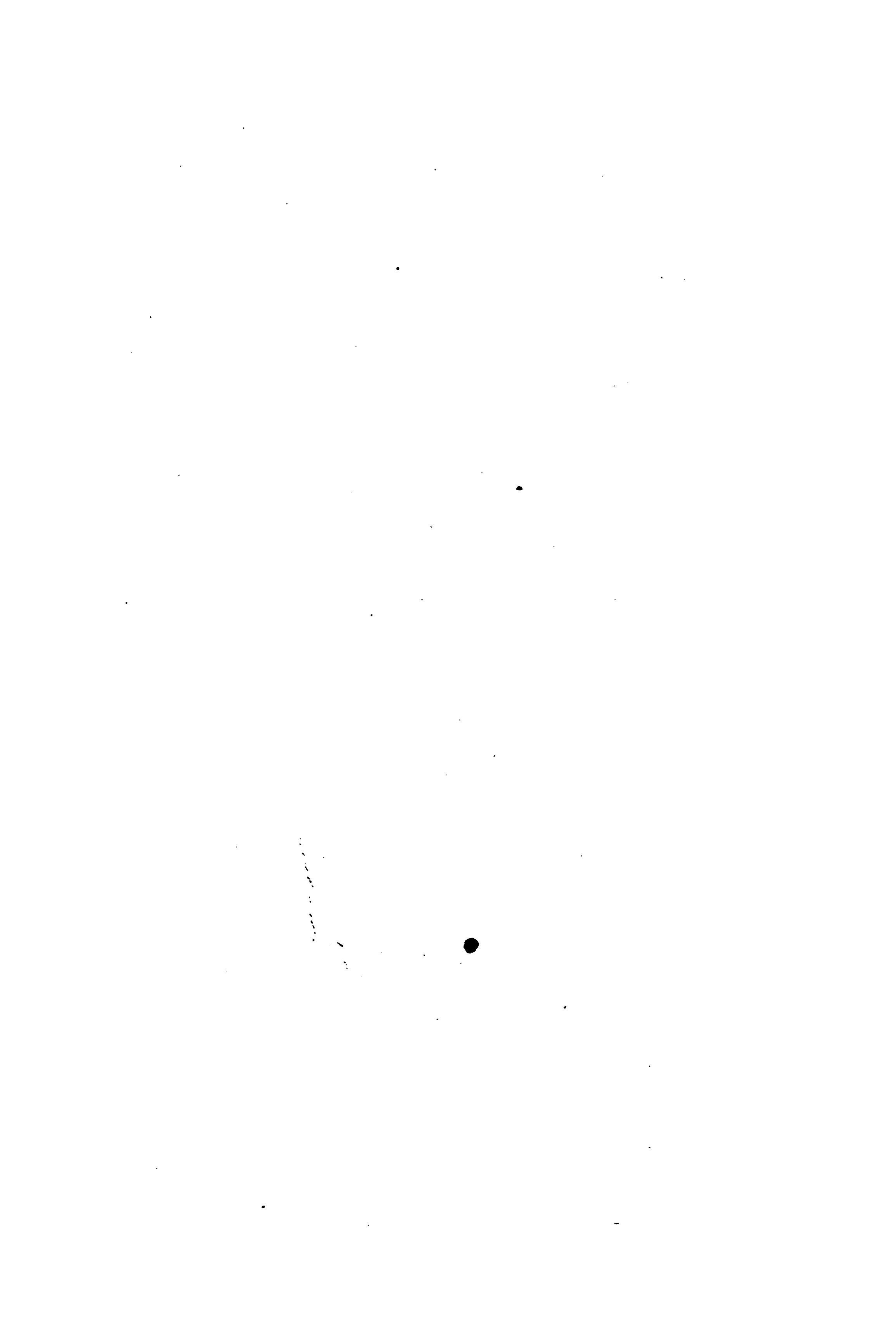
drücke beizugeben, jedenfalls sind aber auch die am wenigsten gut ausgefallenen Exemplare hinreichend, die Methode würdigen zu können.

In Bezug auf das Verfahren bemerke ich noch, dass es zweckmässig ist, die Glasstäbchen, auf welche die Zinkplatten zu liegen kommen, im Rahmen, dicht über dem Pergamente, festzukitten. Ausserdem kann es geschehen, dass das Pergament durch die Schwere der aufliegenden Platten sich dehnt und die darunter liegende Platte berührt, oder ihr wenigstens zu nahe kommt, wodurch eine pulvrige Fällung des Kupfers entsteht und die Platte undicht wird. Dieser Uebelstand begegnete mir bei dem Versuche, er war indessen ohne weiteren Nachtheil, da die Oberfläche des Bildes bereits überzogen war und der Fehler also im Innern des Kupfers blieb. Die Verbindung der beiden Leitungsbleche durch eine Schraubenzwinge entspricht dem Zwecke vollkommen. Die von Hrn. v. Kobell angegebene Höhe der Füsschen des Tambourins scheint ganz zweckmässig zu sein, indessen habe ich den Apparat jetzt so einrichten lassen, dass man den Rahmen der Platte nach Belieben näher oder ihn höher stellen kann. Ich hänge nämlich den Rahmen von oben in die Flüssigkeit ein und lasse ihn durch angebrachte Drähte auf dem Rande des Gefässes ruhen, wodurch man ganz unabhängig wird von der Form des Glas- oder Porcellangefässes. Jede Abrauchschale oder Schüssel, ihr Boden mag eben sein oder nicht, kann bei dieser Einrichtung benutzt werden. Ein Glasgefäss, durch dessen Wände man das Wachsen der Platte beobachten kann, ist indessen jedenfalls am vorzüglichsten. Zum Isoliren der Unterlage, auf welche die gemalte Platte zu liegen kommt, eignet sich ein Gemisch von Wachs mit etwas Terpentin noch besser als blosses Wachs.

Hr. Mechanikus Müller in Leipzig (Nikolaistrasse, blauer Hecht) hält vollständige Apparate zu Herstellung galvanischer Kupferstiche nach dem Verfahren des Hrn. v. Kobell vorräthig, welche zugleich zum Copiren nach der Methode von Jacobi und Spencer anwendbar sind. Man kann den Apparat mit oder ohne Gefäss erhalten. Letzteres besteht aus einem von Glasplatten zusammengesetzten flachen Kasten von sehr zweckmässiger Form.

Erdmann.





XXIX.

Ueber Acechlorplatin, nebst Bemerkungen über einige andere Producte der Einwirkung zwischen Platinchlorid und Aceton.

Von

Dr. W. C. ZEISE,
Prof. der Chemie an der Universität zu Copenhagen.

*(Vom Hrn. Verf. mitgetheilt in einem besondern Abdrucke aus den Schriften der Königl. Dän. Akademie der Wissenschaften *).)*

Bei der Wirkung zwischen Platinchlorid und Alkohol entsteht, wie ich vor einigen Jahren gezeigt habe, eine Verbindung von 2 Atomen Platinchlorür und 1 Atom Aetherin (oder, wenn man will, von 1 Atom Platinchlorür und 1 Doppelatom Elayl), — wie es scheint, namentlich dadurch, dass 4 Atome Chlor, 2 Atome Sauerstoff auf ein Atom Aetherin überführen, während ein anderes Atom Aetherin oder vielleicht 2 Doppelatome Elayl von den dabei entstandenen 2 Atomen Platinchlorür aufgenommen werden. Dass auch andere organische Stoffe als der Alkohol in ähnliche Wechselwirkung mit dem Platinchlorid treten könnten, war sehr wahrscheinlich. Die, welche zuerst und vorzüglich werth zu sein schienen, untersucht zu werden, waren der Holzgeist und der Essiggeist oder, wie dieser jetzt gewöhnlich genannt wird, das Aceton. Ich machte mit diesem den Anfang.

Dieser Stoff, dessen Elementarzusammensetzung $C_3\ H_6\ O$ ist, bildet sich, wie bekannt, wenn ein essigsaures Salz, an-

*) Der Titel heisst: Om Acechlorplatin, med Bemaerkninger over nogle andre Producter af Virkingen mellem Platinchlorid og Acetone, af Dr. William Christopher Zeise, Prof. i Chemien ved Kjöbenhavns Universitet. Kjöbenhavn. Trykt i Bianco Lunos Bogtrykkeri. 1839.

mentlich das Baryt- oder Kalksalz, der trocknen Destillation un-
terworfen wird. Die Eigenschaften und das Verhalten de
Aceton haben in gewisser Hinsicht mehr Aehnlichkeit mit de
nen, welche den Alkohol bezeichnen, und zwar nicht allein in
den sogenannten physischen, sondern auch mit den eigentliche
chemischen. Das Aceton liefert nämlich nach Kane *) bei
der Einwirkung der Schwefelsäure in verschiedenen Mengen-
verhältnissen, Stoffe, deren Zusammensetzung von der des Ace-
ton sich dadurch unterscheidet, dass sie 1 oder 2 At. Wasse
weniger enthalten, als das Aceton selbst, ganz wie die Pro-
ducte, welche der Alkohol unter gleichen Umständen giebt, si
von diesem unterscheiden, so dass der Körper, der sich zu de
Aceton verhält wie das Aetherin oder Aetherol zum Alkohol
aus 6 C + 8 H besteht (Kane's Mesitylen, von Berzeliu
Oenol genannt), und der, welcher dem Aether zu entspreche
scheint, (den Kane Mesityloxyd, Berzelius Oenoloxyd ge-
nannt hat,) aus C_6 H_{10} O. Auch kann, nach Kane, das Aceto
mit Schwefelsäure eine Verbindung bilden, die theilweise de
sogenannten Weinschwefelsäure entspricht, und mit der Salpe-
tersäure eine andere, welche dem Aldehyd zu entspreche
scheint.

Unter einigen Umständen indessen zeigt das Aceton ei
Verhalten, welches sehr von dem des Alkohols abweicht, na-
mentlich bei der Behandlung mit Kalium, indem dabei, nach
Löwig's Versuchen **), zwar Kali gebildet wird, nicht aber
wie beim Alkohol unter Gasentwickelung; auch erzeugt es
dabei keinen dem Aether entsprechenden Stoff, sondern zwei
andere Verbindungen, deren eine aus C + H_2 besteht; auch
scheint das Aceton, nach meinen Versuchen, bei der Einwir-
kung von Kali und Schwefelkohlenstoff nicht eine der Xan-
thogensäure entsprechende Verbindung zu liefern.

Es entstand nun die Frage, ob das in Aceton seinem Ver-
halten gegen Platinchlorid Uebereinstimmung mit dem Alkohol
oder Abweichung von demselben zeigen würde: — wir werden
sehen, dass in gewisser Weise beides der Fall ist. — Bevor

*) D. Journ. Bd. XV. S. 129.

**) Poggend. Ann. 42. S. 399.

ch indessen die Beschreibung der hierher gehörenden Versuche eginne, will ich einiges über die Art anführen, wie man sich *Aceton* am besten verschafft, welches, wie bekannt, kein allgemeiner Handelsartikel ist.

Bemerkung über die Darstellung des Acetons.

Kommt es darauf an, sich dasselbe in grosser Menge zu verschaffen, so ist seine Darstellung aus dem essigsauren Baryt oder Kalk, welche, bei uns wenigstens, keine gewöhnlichen Handelsproducte sind, zu beschwerlich und zu kostbar*). Noch weniger vortheilhaft ist die Darstellung nach Frémy **), vermittelst Zucker und Kalk. Bleizucker geradezu anzuwenden ist eben so wenig passend, da dieses Salz zugleich eine grosse Menge unzersetzter Essigsäure liefert. Ein Gemenge von Bleizucker mit Kalk ist besonders gut dazu geeignet, und da ich mir auf diese Weise mit Leichtigkeit eine grosse Menge Aceton verschafft habe, trage ich kein Bedenken, sie als vorzüglich anzuempfehlen.

Das Verhältniss, welches ich als das beste gefunden habe, ist ein Theil gewöhnlicher gebrannter (nicht gelöschter) Kalkerde mit 2 Theilen krystallisirtem Bleizucker. Beide Theile müssen sehr fein gepulvert und innig vermengt werden. Kurz nach dem Mengen löscht sich auf gewöhnliche Weise der Kalk mit dem Krystallwasser, unter starker Wärmeentwickelung und ziemlich starker Bewegung der Masse, aber, da man an dem Dampf nicht den geringsten Geruch nach Aceton bemerkt, ohne Verlust an diesem. Das Gemisch kann sehr gut in einen Destillationsapparat gebracht werden, während diese gewaltsame Selbsterhitzung eintritt, und es ist sogar besser diess zu thun, da sein lockerer, aufgequollener Zustand nach dem Löschen das Einfüllen verlangsamt und minder leicht macht. Diese Wirkung dadurch zu vermeiden, dass man dazu schon gelöschten

*) Bei uns in Deutschland liefern die chemischen Fabriken den essigsauren Kalk zu ziemlich billigen Preisen und von hinreichender Reinheit. Ich konnte mir aus einem aus Schönebeck bei Magdeburg bezogenen Präparat mit Leichtigkeit und ohne grosse Kosten gegen 0 Pfd. Aceton verschaffen. R. F. Md.

**) D. Journ. Bd. V. S. 347.

Kalk anwendet, habe ich nicht vortheilhaft gefunden, inde man, um ein nicht so wasserhaltiges Product zu bekomme dass die folgenden Arbeiten erschwert würden, den Bleizuck vorher entwässern müsste, was bei grossen Quantitäten vollkomm so beschwerlich ist, wie das Pulverisiren des Kalks. Die b kannten Eisenflaschen, in welchen Quecksilber versandt wi eignen sich sehr gut zu den Destillationen; mit 4 Pfd. Blei cker kann man darin die Arbeit vornehmen. Die Flaschen w den fast horizontal in den Ofen gelegt, doch mit der Münd ein wenig aufwärts; in diese schraubt man ein kurzes, et niedergebogenes Eisenrohr, verkittet die Fugen durch ein Wasser angerührtes Gemenge von 2 Th. Kalk, 1 Theil S und ein wenig Kochsalz und verbindet damit ein langes, w es, bei dem Ende des Eisenrohrs aufwärts gebogenes Glasr umgeben von einer blechernen Kühlröhre, in welcher man ei nach oben aufsteigenden Strom von kaltem Wasser unterh Das Glasrohr lässt man in eine ganz mit Eis umgebene V lage treten. Die Hitze wird langsam vermehrt und erst ge das Ende nahe bis zum Glühen. Das rohe Destillat ist ein menge von Aceton, Wasser und (aber in ziemlich gerin Menge) zwei ölartigen Körpern, die weniger flüchtig sind das Aceton, und von denen der eine wahrscheinlich Kan *Dumasin* ist.

Das reine Aceton wird daraus ausgeschieden, indem es mit etwas Chlorcalcium zusammen schüttelt, das Ganz einem Wasserbade destillirt, bis selbst beim Kochen des W sers nichts mehr sonderlich übergeht. Auf der rückständi Auflösung des Chlorcalciums schwimmt ein Theil jenes Ge sches wie ein ölartiger Körper. Aber auch das Destillat hält einen Theil davon und auch noch etwas Wasser. völliger Reinigung mengt man es nun mit einer grossen Me von grob gestossenem Chlorcalcium, überlässt es einige T sich selbst, unter mehrmaligem Umschütteln, giesst es ab unterwirft es wieder für sich einer Destillation im Wasserb so dass man die ersten $\frac{3}{4}$ für sich auffängt, welche gewöhn vollkommen reines Aceton sind, und dann ungefähr die H des Restes, die meistens so viel von dem ölartigen Körper hält, dass sie mit Wasser eine schwache Trübung giebt daher, wenn es nöthig ist, noch einmal rectificirt we

. — Aus dem Residuum scheidet sich beim Vermischen
sser eine ziemlich bedeutende Menge von dem ölartigen
ab. — Aus 8 Pfund Bleizucker kann man auf diese
20—22 Loth vollkommen reines Aceton erhalten.

die Wirkung zwischen Platinchlorid und Aceton im Allgemeinen.

nes und gut getrocknetes Platinchlorid löst sich schnell
hlich unter bemerkbarer Wärmeentwickelung in wasser-
ceton auf. Die Auflösung, welche zuerst eine röthlich-
Farbe hat, wird ziemlich bald schwarzbraun und so
färbt, dass sie selbst bei etwa 12 Th. Aceton und 1
rid undurchsichtig erscheint.

er der Voraussetzung, welche indess später sich als
erwies, dass zu der Einleitung einer gehörig lebhaf-
ung zwischen Aceton und Platinchlorid ähnliche Um-
rfordert würden, als zur Wirkung zwischen Platin-
nd Alkohol, unterwarf ich eine Auflösung von 1 Th.
und ungefähr 10 Th. Aceton der Destillation bis zur
ke. Das Destillat, welches reichlich Salzsäure ent-
ss ich zurück, setzte ausserdem noch etwas Aceton
d wiederholte die Destillation bis zu demselben Puncte.
Gasentwickelung fand nicht statt.

befolgte darauf die Verfahrungsweise, welche ich bei
ndlung des Platinchlorids mit Alkohol angewendet
l vermischte den Rückstand mit Wasser, in der Vor-
g, dass ich auch hiervon wenigstens den grössten
gelöst erhalten würde. Das Verhalten war indessen
anderer Art, indem nämlich der grösste Theil der

---

*) Für diese und ähnliche Destillationen zur Scheidung von Flüssigkeiten von verschiedener Flüchtigkeit bediene ich mich mit Vortheil eines langhalsigen Kolbens, durch einen Korkring mit einem weiten Glasrohr von nebenstehender Gestalt verbunden. Die Abkühlung in dem erweiterten Theile bewirkt ein Zurückfliessen des weniger Flüchtigen. In gewissen Fällen kann es nützlich werden, diesen Theil mit hhülse zu umgeben, welche ein Abkühlungsmittel von pas- nperatur enthält.

Masse als ein schwarzbrauner, theerartiger Körper ungelö blieb, während sich etwas mit röthlichbrauner Farbe auflöst Als diese klar filtrirte Auflösung 10—12 Minuten gestande hatte, wurde sie stark trübe und setzte bald darauf einen gelbe deutlich krystallinischen, aber doch fast pulverförmigen Körp ab. Einige vorläufige Versuche zeigten mir bald, dass er ei eigenthümliche organische Platinverbindung sei, bestehend, w wir weiter unten sehen werden, aus 1 At. Platin, 2 At. Chl 6 At. Kohlenstoff, 10 At. Wasserstoff und 1 At. Sauerstoff.

Die schwarzbraune, theerartige Masse war, nach dem Au waschen mit frischen Portionen Wasser, so lange dieses dab noch gefärbt wurde, pech- oder harzähnlich, aber bei ein etwas höhern als der gewöhnlichen Temperatur, weich und zähe, dass sie sich in lange dünne Fäden ausziehen liess; ab bei einer niedrigern als der gewöhnlichen Temperatur war s spröde und von fettglänzendem Bruch. Dieser Körper erwies si auch als eine kohlenstoffreiche Platinverbindung; aber durch e successives Ausziehen mit schwächerem und stärkerem Alkoho Aether und Aceton zeigte es sich zugleich, dass er ein Ge menge von verschiedenen Stoffen war.

Das Destillat, bei der Behandlung des Chlorids mit Aceto erhalten, welches, wie angeführt, reich an Salzsäure war, hat einen Geruch, welcher die Gegenwart nicht nur von unverän dertem Aceton verrieth, sondern auch noch von wenigstens ei nem andern Stoff.

Den gelben krystallisirenden Körper nenne ich *Acechlo platin* (ein Name, der nach dem jetzigen Gebrauch in d Chemie aus den Anfangsbuchstaben der Stoffe gebildet ist, a denen er besteht) *); den braunen, harzartigen Körper will ic jedoch nur um ihn kurz hier bezeichnen zu können, *Platinha* nennen — und, wo es nöthig ist, mit dem Zusatz *roh.*

Bei öfterer Wiederholung dieser Behandlung, unter Anwe

---

*) Hinsichtlich seiner Zusammensetzung könnte man ihn Me tyloxyd-Platinchlorür oder Metaceton-Platinchlorür nennen. Al theils, weil keiner dieser Namen für das organische Glied allgem angenommen ist, und theils namentlich, weil man künftig vielle Ursache haben wird, die Zusammensetzungsweise sich anders v zustellen, ziehe ich hier, wie in ähnlichen Fällen, einen in di Beziehung nichts ausdrückenden Namen vor.

dung neuer Portionen der Auflösung in etwas verändertem Verhältniss, bekam ich immer dieselben Erscheinungen; aber die Menge des gelben krystallinischen Körpers, der bald meine Aufmerksamkeit besonders in Anspruch nahm, schwankte und war stets ziemlich gering (selten über 5$\frac{0}{0}$ des angewendeten Chlorids); auch erhielt ich ihn zuweilen mit einer stärkeren oder geringeren Einmischung von brauner Farbe, und zuweilen weniger deutlich krystallinisch.

Er war im trocknen Zustand, bis auf einige schwarzbraune Körnchen, in Aceton auflöslich, und zwar bei höherer Temperatur etwas mehr als bei niedriger. Die Auflösung vertrug ohne Veränderung das Eindampfen durch Destillation, und beim Abkühlen der bis zu einem gewissen Grade abgedampften Flüssigkeit schied sich das Acechlorplatin mit reingelber Farbe aus, in sternförmig gruppirten kleinen Nadeln. Erst nach einem viel stärkeren Eindampfen sonderte es sich mit einer bräunlichen Farbe ab und gab eine stark braungefärbte Mutterlauge; aber beim Auswaschen mit kleinen Portionen Aceton nahm es leicht eine rein gelbe Farbe an.

Die wässrige Flüssigkeit, erhalten bei der erwähnten Behandlung der bis zur Sirupsdicke abdestillirten Platinlösung mit Wasser (*der rohen Mutterlauge*, wie ich sie kurz nennen will), gab, nachdem sie auf's Neue von dem Acechlorplatin, welches sich ungefähr während 30 Stunden abgeschieden hatte, (gleichviel ob in einem offenen oder verschlossenen Gefäss) abfiltrirt war, noch etwas Acechlorplatin; oft dauerte diese Ausscheidung mehrere Tage lang fort. Diese letzteren Portionen indessen wurden von einer immer dunkelbraunern Farbe erhalten; bei seiner Reinigung mittelst der Auflösung in Aceton u. s. w. wurde es gewöhnlich nur in ziemlich geringer Menge erhalten.

Die wässrige rohe Mutterlauge wurde, nachdem sie aufgehört hatte unter den gewöhnlichen Umständen etwas mit braungelber Farbe abzusetzen, im Vacuum über Schwefelsäure und Kalihydrat eingedampft und auf diese Weise endlich eine an Salzsäure sehr reiche, sirupdicke braune Masse erhalten, welche, mit Wasser angerührt, von Neuem eine Portion Platinharz und eine braungelbe Lösung gab, welche, gleich der ersten, beim Stehen Acechlorplatin absetzte, aber gewöhnlich mit

reiner braungelben Farbe. Oft gelang es nicht gut, diese Portion geradezu durch die angeführte Behandlung mit Aceton zu reinigen, da oft nur ein geringer Theil darin auflöslich ist, aber das kann dann auf die Weise geschehen, dass man sie zuerst in dem salzsäurehaltigen Destillat, von der Destillation der Platinauflösung, auflöst, Wasser hinzusetzt, das auch hier, doch nur in geringer Menge ausgeschiedene Platinharz durch Filtration trennt, und die Auflösung stehen lässt. Nicht selten bekommt man dann das Acechlorplatin mit einer so geringen Einmischung von Braun, dass man es fast nicht umzukrystallisiren braucht. — Diese Behandlung (das Auflösen im Destillat etc.) kann auch nicht selten mit Vortheil angewendet werden, wenn sich, wie es zuweilen geschieht, auf dem Filter ein Theil Acechlorplatin ausgeschieden hat, mehr oder weniger mit Platinharz verunreinigt. — Die eigenthümliche Wirkung des Destillats schreibe ich der in demselben befindlichen freien Salzsäure zu, welche dazu beiträgt, dass eine gewisse Menge des Platinharzes besser aufgelöst und zurückgehalten wird, als von reinem Aceton; aber dabei wird dann auch etwas mehr Acechlorplatin zurückgehalten, als bei der Anwendung des Aceton für sich.

Beste Darstellungsart des Acechlorplatins.

Wie sich leicht einsehen lässt, ist die Darstellung jenes gelben krystallinischen Körpers, wenn man eine zu einer gründlichen Untersuchung hinreichende Menge haben will, ziemlich mühselig, und hätte ich keine andere Bereitungsmethode gefunden, die ihn leichter und reichlicher liefert, so hätte ich meine Versuche damit sehr beschränken müssen. Dazu kommt, dass ene Erzeugung mit Beihülfe des Wassers es sehr zweifelhaft machen konnte, ob das Acechlorplatin auch ein ursprüngliches Product der Wirkung zwischen Platinchlorid und Aceton sei o er ob es eigentlich erst durch Einwirkung des Wassers auf ein oder das andere ursprüngliche Product entstehe. Ich habe jedoch geglaubt, so ausführlich, wie ich gethan, diese Darstellungsmethode anführen zu müssen, als einen Beitrag zur Aufklärung der hierher gehörigen Verhältnisse und Erscheinungen.

Aceton und Platinchlorid geben aber Acechlorplatin ohne Dazwischenkunft des Wassers, und es kann ohne Beihülfe von Wärme erhalten werden, wenn man nur beobachtet, das Chlori

zuerst nur mit so viel Aceton zu mengen, dass damit eine breiartige Masse entsteht, und es dann in einer gut verschlossenen Flasche (mit weiter Oeffnung und einem eingeschliffenen Pfropfen) 30 bis 40 Stunden stehen lässt. Während des Mischens entsteht in der Masse eine ziemlich starke Selbsterwärmung, und es entweicht ein Körper, welcher die Augen, doch ohne schädliche Folgen, stark reizt; auch bemerkt man durch den Geruch bald die Bildung einer grossen Menge von Salzsäure. Die schwarzbraune, anfangs gleichförmige aber dickflüssige Masse nimmt innerhalb 24 Stunden eine grützartige Beschaffenheit an, indem sich daraus, namentlich auf dem Boden der Flasche, eine braune krystallinische Masse absetzt.

Wird diese Masse auf einem Filter von dem noch flüssigen Theile getrennt und mit kleinen Portionen Aceton ausgewaschen, so geht die Farbe, durch Fortwaschen des braunen Körpers, allmählig in Gelb über. Die abgeschiedene Mutterlauge giebt beim Stehen in einer verschlossenen Flasche im Verlauf von 24 Stunden noch eine Portion krystallinischen braungefärbten Acechlorplatins, welches gleichfalls durch Abwaschen mit Aceton ziemlich leicht gelb erhalten werden kann. In dieser andern Mutterlauge ist noch eine Quantität enthalten, welche nicht mehr krystallisirt erhalten werden kann. Diese erhält man am besten auf die Weise, dass man die Lösung durch Destillation bis zur dicken Sirupsconsistenz eindampft, schnell in eine Abdampfschale giesst, mit wenig Aceton abspült und nun das Ganze (wenn man will, zuvor etwas im Wasserbade erwärmt,) in das Vacuum über Schwefelsäure und Kalihydrat bringt, wo man die Luft nur allmählig verdünnt, da durch zu rasches Auspumpen eine heftige Bewegung in dem Wasser entsteht, und es stehen lässt, bis es zu einer spröden, firnissartigen Masse eingetrocknet ist. Bringt man diese, gepulvert und mit Aceton zu einem dicken Brei angerührt, auf ein Filter, so bleibt nach gehörigem Auswaschen mit Aceton das Acechlorplatin mit ziemlich reingelber Farbe zurück. — Die bei diesem Auswaschen erhaltene braune Flüssigkeit giebt gleichfalls nach dem Eindampfen durch Destillation bis fast zur Trockniss eine Masse, aus welcher man durch passendes Auswaschen mit Aceton eine Portion ziemlich reines Acechlorplatin erhalten kann.

Da aber durch die Wechselwirkung zwischen Platinchlorid

und Aceton ausser dem Acechlorplatin und dem in dem Ace... noch auflöslicheren schwarzbraunen Körper auch, obgleich ... geringer Menge, ein in säurefreiem Aceton unlöslicher Kör... gebildet wird, so muss das durch Auswaschen gereinigte Ac... chlorplatin mit Aceton unter Erwärmung digerirt (am besten ... einem langhalsigen Kolben im Wasserbade, und unter st... Bewegung), und darauf die gesättigte Auflösung heiss f... werden, und zwar in einer Flasche mit weitem Halse und ... nem Glasstöpsel; beim Erkalten krystallisirt das Acechlor... vollkommen rein heraus. Durch Auflösen einer neuen P... Salz in der abgegossenen Mutterlauge und Hinzufügen der A... lösung zu dem ersten Anschuss, kann man noch eine Port... krystallisirt erhalten, und so öfter. Man erhält inzwischen im... mer nur kleine Krystalle, und da der Unterschied zwischen de... Auflöslichkeit des Acechlorplatins in kochendem und kalte... Aceton nicht gross ist, so ist es doch meist vortheilhafter, di... Auflösung sogleich fast bis zur Trockne abzudestilliren, da... Braungefärbte wegzuwaschen und das Destillat zur Auflösun... von mehr anzuwenden, diese dann wieder abzudestilliren, un... so öfter. — Durch diese letzte Bereitungsart kann man unge... fähr 20% Acechlorplatin vom angewendeten Chlorid erhalten.

Eigenschaften des Acechlorplatins.

Im gut getrockneten Zustande ist das Acechlorplatin oh... Geruch, von metallischem, herbem Geschmack. In eine Licht... flamme gebracht verbrennt es mit einer etwas grünlichen Flamm... und hinterlässt dabei metallisches Platin. Im Oelbade lässt e... sich bis auf + 195° C. erwärmen, ohne durch den Geruch ode... die Farbe eine Zersetzung anzudeuten; wenn aber die Temperatu... des Bades bis auf ungefähr 200° (genauer 203°, wie es scheint) gestiegen ist, so beginnt es schwarz zu werden und einen säu... erlichen, stechenden Geruch auszustossen. Bei 225° des Bade... wurde in einem Versuch Alles, unter Entwickelung von Ga... und Dampf von einem sauren, eigenthümlichen Geruch, in eine... schwarzen Körper verwandelt. Bei allmählig steigender Hitze bis etwas über + 300°, schien es weiter keinen Geruch aus-zustossen, und bei darauf folgender Erhitzung in offnem Feue... bis zum Glühen, kam nur nach einiger Zeit der saure Geruc... zum Vorschein. Der Rückstand war gleichförmig schwar...

d zeigte selbst unter dem Vergrösserungsglas keine Einmen-
ng von metallischem Platin. Bringt man die stark er-
zte Masse schnell an die freie Luft, so geräth sie in Brand,
mmt zunderartig (*trödskeagtigt*) und verwandelt sich in
tallisches Platin. Uebrigens muss bemerkt werden, dass bei
r Zersetzung dieses Körpers kein Schmelzen stattfindet und
in Aufblähen der Masse sich zeigt.

Das Acechlorplatin löst sich nur in sehr geringer Menge
Wasser auf. Die anfangs gelb gefärbte Auflösung wird
im Stehen nach einigen Stunden braun, auch nimmt das
dem Wasser ungelöst befindliche Acechlorplatin diese
aune Farbe an. Wird es mit dem Wasser erwärmt, so wird
schnell braun und endlich schwarz und liefert dabei Pro-
icte, welche weiter unten angeführt werden sollen. Aether
st nur wenig davon auf, Alkohol, namentlich beim Erwärmen,
was mehr, und scheidet es beim Erkalten unverändert und
rystallisirt wieder ab. Viel reichlicher wird es vom Aceton
it gelber Farbe aufgenommen; doch löst 1 Theil Aceton
aum über $\frac{1}{30}$ bei gewöhnlicher Temperatur, und nur et-
ras mehr bei höherer. Die Auflösung reagirt nur nach dem
usatze von Wasser sauer. Salzsäure, selbst concentrirte, wirkt
ur in erhöhter Temperatur darauf ein; die saure Auflösung
erträgt die Siedehitze ohne bemerkbare Veränderung. Kalilauge
öst das Acechlorplatin vollständig, aber mit brauner Farbe,
olglich in verändertem Zustande. Beim Erhitzen damit, oder
mit Baryt oder Kalk, auf trocknem oder nassem Wege, eben-
o auch mit Ammoniak, als Gas oder aufgelöst in Wasser,
Alkohol oder Aceton, zeigt sich ein besonders zu erwähnendes
Verhalten.

Steht eine Auflösung von Acechlorplatin in Aceton in
einem verstöpselten Glase mit Kupferdrehspänen zusammen, so
überziehen sich diese im Verlauf von 6 bis 8 Stunden mit ei-
ner dicken Schicht von einem schwarzen Körper. Durch Zu-
satz von der geringsten Menge Salzsäure geschieht diess in
wenig Augenblicken und mit Gasentwickelung. Auch mit
Quecksilber tritt diese Reaction ein; es bildet anfangs damit ein
weisses Amalgam, aber nach etwas längerem Stehen sondert
sich ein schwarzes Pulver ab, und das Quecksilber kehrt nun
zum Theil wieder in seinen flüssigen Zustand zurück. *Phosphor*

in eine Auflösung des Acechlorplatin in Aceton gebracht, zugleich an, mit schwarzbrauner Farbe, und schnell wird gelbe Flüssigkeit mehr und mehr dunkelbraun. Im Ver einer halben Stunde ist sie schwarzbraun geworden und darauf in grosser Menge einen röthlichbraunen schlammarti Körper ab, während sich die Flüssigkeit beinahe ganz entf Ich habe die Absicht, dieses Verhalten genauer zu untersuc

Setzt man zu einer Auflösung von Acechlorplatin in A ton ein Gemisch von Aceton und in Wasser aufgelöstem petersauren Silberoxyd (welche Flüssigkeit nur schwach gefärbt ist), oder fügt man Acechlorplatinlösung zu dieser Fl sigkeit, so entsteht in demselben Augenblick eine reichl Ausscheidung eines rein gelben Körpers, aber nach einigen nuten nimmt das Ganze eine schwarzbraune Farbe an, und s nach langem Stehen bleibt es unklar. — Starke Salpeters zu Acechlorplatin gesetzt bringt, keine Veränderung her Jene Erscheinung zeigt sich wesentlich auch, wenn man zu ner sehr milchigen Flüssigkeit, aus einer wässrige Auflös von schwefelsaurem Silberoxyd und Aceton, eine Auflösung Acechlorplatin in Aceton setzt.

Eine wässrige Auflösung von Chlorkalium oder Chlor trium löst Acechlorplatin mit gelber Farbe auf, selbst bei wöhnlicher Temperatur in viel grösserer Menge als Wa allein; bei erhöhter Temperatur löst es sich noch reichli darin auf, und diese Auflösung lässt sich sehr lange koc ohne nur im Geringsten zersetzt zu werden, ein Verhal welches die Bildung einer Doppelverbindung anzudeuten sch Die Verbindung ist jedoch hier weit weniger beständig, zwischen jenen Chloriden und dem brennbaren Chlorplatin (b Alkohol), und vielleicht auch in anderer Beziehung davon v schieden. Ich habe über diesen Punct noch keine befriedige Auflösung erhalten können.

Analyse des Acechlorplatins.

Acechlorplatin, an der Luft gut getrocknet, verliert ni an Gewicht, weder bei längerem Verweilen in einer Tempe tur von 180°, noch beim Stehen im Vacuum über Schwe säure; es ist folglich als eine wasserfreie Verbindung zu [illegible]n, — mindestens ist sie frei von Krystallwasser.

Da ich Grund hatte anzunehmen, dass das Acechlorplatin isser dem Platin wenigstens noch Chlor, Kohlenstoff, Wasser- off enthalte und überdiess noch Sauerstoff enthalten konnte, unternahm ich die Analyse in folgender Art.

A. 1,3807 Gr. Acechlorplatin, zuvor wohl getrocknet im 'acuum über Schwefelsäure, wurden mit einer grossen Menge 'asserfreiem kohlensauren Natron vermischt, das Gemisch in nen Platintiegel gebracht, mit einer Lage von kohlensaurem 'atron bedeckt und gehörig erhitzt. Die Masse wurde darauf isgelaugt und mit Salpetersäure übersättigt. Das Ausgeschie- ene wurde auf einem Filter gesammelt, gehörig ausgewa- chen, an der Luft stark durchgeglüht, und wog nun 0,735 Gr. ie Auflösung gab durch Fällung mit salpetersaurem Silberoxyd . s. w. 1,069 Gr. Chlorsilber. Diess giebt für 100 Th. Ace- hlorplatin

Platin 53,2338.
Chlor 19,1010.

B. 1,0645 Gr. auf dieselbe Weise behandelten Acechlor- latins wurden durch gehöriges Erhitzen in einem Platintiegel erbrannt; der Rückstand bestand aus reinem Platin und wog ,5705 Gr. Diess giebt für 100 Th. Acechlorplatin

Platin 53,594.

C. 1,689 Gr. Acechlorplatin (hier, wie immer, nach dem 'erweilen im Vacuum über Schwefelsäure) gaben bei einer ähn- chen Behandlung 0,911 Gr. Platin, was für 100 Th. Ace- hlorplatin giebt

Platin 53,937.

Die Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes nahm h hier durch Verbrennen vor, theils mittelst Kupferoxyd, theils it chromsaurem Bleioxyd, mit einer Beimischung von Kupfer- xyd. Wie bekannt, hat man das chromsaure Bleioxyd in neuerer eit als besonders geeignet für die Analyse sehr kohlenstoff- eicher Substanzen empfohlen, da die Verbrennung des Kohlen- offes dadurch leichter geschieht als durch Kupferoxyd, z. Th. Folge dessen, dass man durch sehr starke Erhitzung gegen is Ende die Entwickelung von Sauerstoff in der Masse be- irken kann; und für genaue Analysen *chlorhaltiger* organi- her Stoffe ist dieses Salz sogar unentbehrlich, da die An- endung des Kupferoxyds den Uebelstand herbeiführt, dass das

erzeugte Wasser mit Chlorkupfer verunreinigt wird, so folglich die Menge des Wasserstoffes zu hoch ausfällt.

Obgleich ich mich öfter überzeugt habe, dass man die A lyse einer chlorhaltigen Kohlenstoffverbindung durch Kupfer allein mit vieler Genauigkeit ausführen kann, wenn man gehörig lange Schicht Kupferoxyd vorlegt, die nicht bis starken Glühen erhitzt wird, so halte ich doch die Anwend des chromsauren Bleioxyds dabei für sehr vortheilhaft machte bei dieser Gelegenheit Gebrauch davon.

Die Kohlensäure wurde übrigens in Kalilauge aufgefa und der letzte Rest davon auf die gewöhnliche Weise d einen Luftstrom ausgetrieben. Das Verbrennungsrohr wa eine abwärts gebogene Spitze ausgezogen, Korkstöpsel wu nicht angewendet. Zur Entfernung jeder Spur von Wa wurde die eingebrachte Masse auf die bekannte Weise d Erhitzen im Wasserbade und Auspumpen getrocknet.

D. 1,334 Gr. Acechlorplatin gaben 0,947 Gr. Kohlensä 0,3425 Gr. Wasser. Diess giebt für 100 Theile

Kohlenstoff 19,6300
Wasserstoff 2,8553.

E. 1,248 Gr. Acechlorplatin gaben 0,8625 Gr. Koh säure und 0,3305 Gr. Wasser. Diess sind in 100 Theilen

Kohlenstoff 19,2210
Wasserstoff 2,9408.

Diese Versuche ergaben also für 100 Theile Acechlorplati Mittel:

Platin	53,5883
Chlor	19,1010
Kohlenstoff	19,4260
Wasserstoff	2,8980, folglich
Sauerstoff	4,9867.

Nun ist aber

$$\frac{53,5883}{1233,60} = 0,04345 = 1.$$

$$\frac{19,1010}{221,325} = 0,086299 = 2.$$

$$\frac{19,426}{76,437} = 0,25415 = 6.$$

$$\frac{2,898}{6,2398} = 0,46444 = 10.$$

$$\frac{4,9867}{100,00} = 0,049867 = 1.$$

e daraus berechnete Elementarzusammensetzung des Ace-
platins ist also:

1 At. Platin	=	1233,260
2 At. Chlor	=	442,650
6 At. Kohlenstoff	=	458,622
10 At. Wasserstoff	=	62,398
1 At. Sauerstoff	=	100,000
		2296,930.

100 Th. Acechlorplatin giebt diess:

Pl.	53,6920
Ch.	19,2710
C.	19,6660
H.	2,7166
O.	4,3537.

i stimmt, wie man sieht, sehr genau mit den angeführten
aten des Versuchs überein.

Nehmen wir an, zu einem Atom Aceton gehören 6C12H_2O,
iterscheidet sich der mit 1 At. Platinchlorür verbundene
xycarbonstoff durch eine Menge von Wasserstoff und Sauer-
welche Wasser bilden. Nach Kane*) entsteht eine solche
ıdung unter andern durch Einwirkung von Schwefelsäure
ceton, und sie konnte im freien Zustande erhalten wer-
Sie verhält sich, ihrer Zusammensetzung nach, zum Aceton
er Aether zum Alkohol. Denkt man sich das Aceton als
t dieses Acetonäthers oder, wie ihn Kane nennt, des Me-
yds, folglich $= C_6H_{10}O + H_2O$, so kann man die Wirkung
hen Platinchlorid und Aceton zum Theil darin suchen,
lie zwei Atome Chlor, welche 1 Atom Chlorid verliert,
nit 2 At. Wasserstoff und 1 At. Aceton vereinigen, so
ieses eine eigenthümliche Verbindung wird $C_6H_{10}O_2$, wäh-
er dabei gebildete Chlorwasserstoff ein anderes At. Aceton
Katalyse zerlegt, in Wasser und Mesityloxyd, welches
t Platinchlorid die neue Verbindung $C_6H_{10}O + Pl.Cl_2$ erzeugt.

*) An dem angeführten Orte.

Ebenso wie die hierbei entstandene Platinverbindung in ihrer Zusammensetzung von der unterscheidet, welche der Einwirkung zwischen Alkohol und Platinchlorid entst unter andern dadurch, dass das Chlorür einen oxydirten organisc Stoff aufnimmt, während es sich in dem brennbaren Platinchl nur mit einem Kohlenwasserstoff verbindet, so scheint sich a kein Acetonaldehyd zugleich mit dem Acechlorplatin bilden können, während hingegen die Bildung des brennbaren Ch platins beim Alkohol immer mit der Bildung von Alkoholalde vergesellschaftet ist, denn nach **Kane** ist jenes Alde $= C_6H_6+O_2$.

Die Existenz der Verbindung $C_6H_{10}O_2$ ist indessen n nicht erwiesen, und wie das ganze Verhalten des Alko eben so gut erklärt werden kann, wenn man annimmt, dass ein Doppelhydrat von C_4H_8 sei, als wenn man annimmt, er das Hydrat des Oxydes $C_4H_{10}+O$ sei, so kann man das Ac auch wohl betrachten als ein Doppelhydrat von einem Kohl wasserstoff C_6H_8, oder vielleicht als das einfache Hydrat von C_3 und hier scheint noch die letztere Hypothese den Vorzug verdienen. Nach **Kane** giebt es nämlich einen solchen Koh wasserstoff (das Mesitylen), der gleichfalls bei der Behandlung Aceton mit einer gewissen Menge Schwefelsäure erzeugt w Und wird nun das Aceton angesehen als $C_3H_4+H_2O$, so k man das Acechlorplatin betrachten als $(PtCl_2+C_3H_4)+(C$ $+H_2O)$, dadurch erzeugt, dass 2 At. Chlor bei der Bild von Salzsäure mit 2 At. Wasserstoff aus 1 At. Aceton, 1 Sauerstoff auf dasselbe übergetragen und Acetonaldehyd bildet habe, während die Salzsäure 1 At. Aceton durch talyse in Wasser und Mesitylen zerlegt hat, welches letz mit 1 At. Platinchlorür und 1 At. unverändertem Aceton Acechlorplatin liefert, so dass also die Wirkung durch folg Gleichung dargestellt werden kann:

$$PlCl_4+3(C_3H_4+H_2O) = Cl_2H_2+C_3H_4O+[(PlCl_2+C_3H_4 \ldots (C_3H_4+H_2O)]+H_2O.$$ *)

---

*) Anstatt wie nach der ersten Theorie, durch die Gleichu $Pl.Cl_4+C_6H_{12}O_2+C_6H_{12}O_2=Pl.Cl_2+C_6H_{10}O_2+H_2Cl_2+C_6H_{10}O+$ wobei man die Bildung eines Körpers annehmen muss, dessen istenz noch nicht nachgewiesen worden ist.

Hierbei verdient noch, rücksichtlich der Zusammensetzung es brennbaren Chlorplatins aus Alkohol, beachtet zu werden, ass, wenn man Aetherin in demselben annimmt, dann 2 At. latinchlorür mit 1 At. desselben verbunden sein müssen, so ass diese Verbindung in die Reihe der sogenannten Weinchwefelsäure und der damit verwandten Körper kommt; wogegen 1 At. Acechlorplatin, wenn darin Mesitylen angenommen ird, auf 1 At. davon (entsprechend 1 At. Aetherin) nur 1 t. Platinchlorür enthält, aber statt des andern Atoms ein At. Vasserstoffoxyd. Vielleicht steht in jedem Falle der Unterchied hinsichtlich der Anzahl dieser Zusammensetzungsglieder Verbindung mit der verschiedenen Leichtigkeit, mit der sie erbindungen mit den Chlorüren eingehen, ja ich habe sogar, urch mehrere hierüber angestellte Versuche (von denen ich bei derer Gelegenheit reden werde), Ursache zu zweifeln, dass as Acechlorplatin damit wirkliche, dem brennbaren Chlorplatin ntsprechende Doppelverbindungen geben könne.

Was übrigens die Wechselwirkung zwischen Platinchlorid nd Aceton betrifft, so entsteht dabei eine grosse Menge von toffen, aber einige von diesen entstehen ganz sicher durch eine esondere Wirkung der gebildeten Salzsäure auf einen Theil ceton, und überdiess vielleicht auf einige der Producte. Fereren Aufschluss hierüber erwarte ich durch Versuche mit em Destillat und dem Platinharz, von denen hier schon Einiges ngeführt werden soll. Zuvörderst indessen muss betrachtet wer-en, was das Acechlorplatin bei seiner trocknen Destillation nd bei der Destillation mit Wasser liefert.

Platincarburet.

Bei ungefähr 200° wird, wie schon erwähnt, das Acelorplatin zerstört. Bei 215° begann in einem pneumatischen estillationsapparat eine schwache Gasentwickelung; bei 240° ar die Gasentwickelung ziemlich lebhaft, und es ging dabei n braungefärbtes Liquidum über. Diess ging bei ziemlich langm gesteigerter Hitze bis 275° gleichmässig fort; einige Male echien in dem Apparate eine in ätherartigen Streifen herabssende farblose Flüssigkeit. Bei 300° war die Entwickelung n Gas und der braunen Flüssigkeit viel reichlicher. Endlich

wurde sowohl die Gasentwickelung als auch die Bildung
Liquidums höchst gering, bei diesem Wärmegrade des Oelba
von dem alle die hier angeführten Wärmegrade gelten.
wurde der Apparat im Sandbade einer bis zum Glühen ge
gerten Hitze ausgesetzt. Die Gasentwickelung wurde
wieder lebhaft, und es bildete sich bei diesem letzten Gl
vollständig so viel Gas, als bei der Erwärmung im Oel
Die Erzeugung der Flüssigkeit war indessen in diesem Zeit
viel geringer. Als endlich auch die lebhafte Glühhitze
Gas mehr erzeugte, wurde die Operation unterbrochen;
Rückstand wurde nicht eher an die Luft gebracht, als b
vollkommen abgekühlt war.

Das braune Destillat, welches so salzsäurehaltig war,
es selbst an der Luft rauchte, sonderte beim Schütteln mit
ser einen öligen Körper ab, welcher auf der wässrigen
sigkeit schwamm: er besass einen harzigen, zugleich aber
rischen Geruch. Dem Maasse nach war diese Flüssigkeit be
tend geringer, als die, woraus sie abgeschieden war.

Das entwickelte Gas war ein Gemenge von vieler S
säure, einem brennbaren Gase, welches wahrscheinlich l
ter Kohlenwasserstoff war, und einer Spur von Kohlensäu

Der Rückstand war schwarz, in einem etwas zusam
gesinterten Zustande und ohne die geringste Spur von ei
mengtem metallischen Platin. Es zeigte sich bald, dass e
Kohlenstoff und Platin enthielt, und die Langsamkeit, mit
cher er an der Luft verbrannte, deutete darauf hin, da
kein blosses Gemisch dieser beiden Stoffe war. Er ist
wahres Carburet des Platins, eine Verbindung, welche
so viel ich weiss, vergebens auf eine andere Weise herv
bringen gesucht hat.

Das Gewicht des der Destillation unterworfenen Acec
platins betrug 1,689 Gr., das Gewicht des erhaltenen ko
stoffhaltigen Rückstands war 1,0205 Gr. Das davon
Verbrennung abgeschiedene metallische Platin wog 0,907
Also ist das Gewicht der aus dem Kohlenstoffplatin fortgeb
ten Menge 1,0205—0,907=0,1135. Diess giebt für 100
Kohlenstoffplatin:

Platin 88,878
Kohlenstoff 11,122.

Nun ist aber $\frac{88,878}{1233,260} = 0,072068$

und $\frac{11,12}{76,437} = 0,14550$

und endlich $\frac{0,14550}{0,072068} = 2,001.$

ist das Kohlenstoffplatin, welches auf diese Weise aus
echlorplatin entstanden ist, PtC_2, oder eine Verbindung
em Atom Platin und zwei Atomen Kohlenstoff.
einer kleinen Retorte wurden 3,161 Gr. des im Vacuum
ieten Acechlorplatins abgewogen. Die Retorte, an eine
m Ableitungsrohre versehene Vorlage angepasst, wurde,
sehr langsam, über freiem Feuer erhitzt, zuletzt jedoch
ftig, bis kein Gas mehr entwickelt wurde. Die Mün-
r Retorte, der Hals und der Tubulus wurden sehr sorg-
it Papier, das mit Aceton befeuchtet war, ausgewischt
lann mit trocknem Papier ausgetrocknet, von Neuem er-
nd mit Papier ausgetrocknet. Nun wurde gewogen,
wieder erhitzt und mit einer Röhre ausgesogen: Alles
höchsten Genauigkeit. Der Rückstand (Kohlenstoffpla-
g 1,919 Gr. Diess giebt für 100 Th. Acechlorplatin
Kohlenstoffplatin = 60,708.
ner erste Versuch gab auf 100 Th. Acechlorplatin
Kohlenstoffplatin = 60,017.
ttel davon ist = 60,362,
h der Annahme, dass diess Kohlenstoffplatin PtC_2 sei,
100 Th. Acechlorplatin 60,347 Kohlenstoffplatin hinter-
Da nun in 100 Th. Acechlorplatin, folglich in 60,362 Th.
toffplatin, 53,692 Th. Platin enthalten sind, so enthal-
Th. Kohlenstoffplatin

Platin 88,959
Kohlenstoff 11,041.

echnung giebt

Platin 88,971
Kohlenstoff 11,029.

Gewissheit darüber zu erlangen, dass jener Rückstand
Chlor sei, glühte ich eine kleine Menge davon, welche

sehr sorgfältig mit feingeriebenem reinen Kalk vermischt
stark und lange Zeit; darauf wurde die Masse mit Salp
säure ausgezogen und mit salpetersaurem Silberoxyd vermis
es zeigte sich aber erst nach längerer Zeit kaum eine u
deutende Trübung.

Nach der angeführten Voraussetzung, dass die Zusamm
setzung des Acechlorplatins $(Pt\,Cl_2+C_3H_4)+(C_3H_4+H_2O)$
haben wir von den Erscheinungen bei der trocknen Destill
die Theorie: dass die 2 At. Chlor sich mit 2 At. Wasser
des ersten Hauptgliedes verbinden, während 2 At Kohlen
desselben Gliedes von dem Platin aufgenommen werden;
dritte At. Kohlenstoff verbindet sich mit den übrig geblieb
2 At. Wasserstoff zu ölbildendem Gase, welches durch We
selwirkung mit dem einen At. Wasser des andern Hauptgli
in Sumpfgas und Kohlensäure verwandelt wird; die gebil
Salzsäure geht zum Theil im freien Zustande fort, zum T
wirkt sie auf das übrige Mesitylen ein.

Königswasser zerlegt beim Digeriren mit Kohlenstoffp
dasselbe.

Es wurden 1,2425 Gr. Platincarburet mit mehrern Po
nen Königswasser digerirt, bis die Einwirkung vorüber
und darauf durch Kochen mit Wasser und passendes Abgie
gewaschen. Obgleich die Farbe und die saure Reaction
Wassers schon verschwunden waren, so zeigten sich doch b
während des Eindampfens, weshalb das Auskochen mit Wa
wieder erneut wurde. Nun zeigte sich im Eingedampften k
Spur von etwas Aufgelöstem. Die völlig eingetrocknete, pas
erwärmte Masse wurde beim Abkühlen in das Vacuum
Schwefelsäure gebracht. Sie wog 0,1535 Gr. und war k
schwarz. Sie wurde nun im Tiegel verbrannt. Der Rückst
dessen Gewicht 0,008 betrug, war ein grauschwarzer Kö
und verhielt sich wie Platin. 1,2425 Gr. Platincarburet ha
also 0,1527 Gr. Kohlenstoff gegeben, und diese betragen
100 Theile

Kohlenstoff 12,29.

Wahrscheinlich war noch ein wenig Chlorplatin zurück
blieben.

Auch beim Glühen mit Kalkhydrat in einer Retorte
Acechlorplatin einen Rückstand von Kohlenstoffplatin; das

illat scheint dabei Aceton zu enthalten, aber ausserdem noch nen andern Stoff. Wenn die Masse bei steigender Wärme ufgehört hat eine tropfbare Flüssigkeit zu geben, so liefert sie, ei fortgesetzter Erwärmung, noch lange Zeit ein brennbares ias, ein Verhalten, welches gleicher Weise mit der angenomme-en Zusammensetzungsart übereinstimmt.

Aceplatinoxydul.

Bei der Zersetzung des Acechlorplatins durch blosses Ko-hen mit Wasser wird ein kohlschwarzer, pulverförmiger Kör-er erhalten, welcher zum Wenigsten analog mit dem ist, elcher bei der Behandlung des Platinchlorür mit Alkohol, nd unter mehrern Umständen aus dem brennbaren Chlorplatin urch Alkohol erhalten wird. Dieser Körper (welchen ich in einer Abhandlung: „*De chlorido platinae et Alkohole vini sese ricem permutantibus etc. Havniae 1830*" *sedimentum platini-um nigrum* genannt habe,) ist vielleicht wesentlich eine Ver-indung von Platinoxydul mit Aetherin; da er indessen immer mit mehr oder weniger metallischem Platin vermengt erhalten wird, so ist es unmöglich, etwas durch die Analyse darüber zu estimmen. Aus dem Acechlorplatin indessen wird er gewöhn-ich auf die angegebene Weise ohne eine Spur von eingemisch-em metallischen Platin erhalten. Ich will ihn, wenigstens bis uf Weiteres, *Aceplatinoxydul* nennen.

Gleich wie jener Niederschlag verbrennt er bei einiger Er-itzung mit einem heftigen Knistern und einem nicht unbedeu-enden Knall; die Entzündung erfolgt schon sogar, wenn man, achdem er im Vacuum getrocknet worden ist, die Luft schnell n die Glocke einströmen lässt und also durch schnelle Ab-orption von Luft eine Wärmeentwickelung herbeiführt. In der uft auf eine passende Weise mit Alkohol in Berührung ge-racht (z. B. wenn man eine dünne Lage davon auf Papier ringt, welches mit Alkohol befeuchtet ist), brennt er auf dieselbe Weise ab und entflammt gewöhnlich auch den Alkohol dadurch; reines Aceton und Aether haben diese Wirkung nicht. Mit Aceton gab er zwar nicht sogleich, aber nach 24stündigem Stehen eine etwas bräunlich gefärbte Flüssigkeit, obwohl sich nur wenig aufgelöst haben konnte. Concentrirte Salzsäure gab beim Stehen und bei der Digestion mit derselben eine röthlich-braune Flüssigkeit, aber das Pulver war nicht vollkommen un-

löslich darin. Salpetersäure wirkte nicht lebhaft darauf Selbst nach längerer Digestion mit Königswasser bleibt ein T mit gelblicher Farbe ungelöst, während sich ein anderer T mit derselben Farbe auflöst.

Die Erscheinungen und die näheren Umstände bei se Entstehung ergeben sich aus folgendem Versuch, wobei ich gleicher Zeit das Verhältniss zwischen der Menge des F ductes und dem angewendeten Acechlorplatin zu bestim suchte.

Es wurden 3,8415 Gr. Acechlorplatin mit Wasser an rührt und zugleich mit einer grössern Menge desselben (gefähr 40 Theile Wasser auf 1 Theil Salz) in einem langl sigen Kolben gespült. Ein wenig löste sich mit gelber Fa auf, jedoch schon nach $\frac{1}{2}$ Stunde begann die Flüssigkeit e Stich in das Braune anzunehmen. Den Tag darauf war stark braun, und selbst von dem Ungelösten hatte etwas bräunliche Farbe angenommen. Der Kolben wurde nun, na dem er mit einem Destillationsrohr an eine Vorlage angebra war, durch Anwendung eines starken Chlorcalciumbades hitzt. Die darin befindliche Masse hatte schon bei einer Kochpuncte nahen Temperatur fast vollständig eine bra Farbe angenommen. Beim fortgesetzten Kochen wurde das gelöste schwarzbraun gefärbt. Es zeigte sich kein beson res Aufschäumen, und es konnte keine Gasentwickelung r deutlich beobachtet werden. Einige Zeit behielt die über festen Niederschlag stehende Auflösung eine braune aber n sehr starke Farbe; als indessen das Kochen nach einem m maligen Zusatze von neuen Portionen Wasser fortgedauert h und einmal bis fast zur Trockne fortgesetzt worden war, war auch die überstehende Flüssigkeit vollständig entfärbt klar geworden. Das, was sich von dem festen Körper e an das Glas festgesetzt hatte, wurde davon abgelöst und eine passende Weise in der Flüssigkeit vertheilt und wi einige Zeit damit gekocht. Die zuletzt über dem kohlschw zen Pulver stehende Flüssigkeit wurde eingedampft und dabei einen sehr unbedeutenden Rückstand, welcher dem ü gen Festen hinzugefügt wurde.

Die saure ungefärbte abdestillirte Flüssigkeit hatte e acetonartigen, aber, wie es schien, noch eigenthümlichen Ger

Die zuerst übergegangene Portion wurde bei längerem Stehen etwas milchicht; da indessen das Ganze, welches natürlich sehr wasserhaltig war, zu einer genügenden Untersuchung nicht hinreichte, so wurde sie nicht weiter angewendet.

Das schwarze pulverförmige Product wurde auf einem gewogenen Filter mit kochendem Wasser ausgesüsst, bis das Durchlaufende nicht mehr eine Spur von einer sauren Reaction zeigte. Es wurde nun im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet und die Luft vorsichtig hineingelassen.

Das auf diese Weise erhaltene getrocknete Aceplatinoxydul wog 2,23 Gr., was auf 100 Theile Acechlorplatin ausmacht

Aceplatinoxydul 58,05.

Bei dem andern Versuch, wie dieser angestellt, nur dass das Pulver in einem zuvor gewogenen Kolben ausgewaschen und nach gehöriger Reinigung der Aussenseiten, in diesem getrocknet und gewogen wurde, gaben 0,9905 Gr. Acechlorplatin 0,581 Gr. Aceplatinoxydul, was auf 100 Theile von jenem ausmacht

Aceplatinoxydul 58,658;

als Mittelzahl hat man also 58,354.

Da nun in 100 Theilen Acechlorplatin 53,692 Platin sind, so erhält man für 100 Theile Aceplatinoxydul

Platin 92,01.

Uebrigens hoffe ich sobald als möglich diese interessante Verbindung einer vollständigen Analyse und im Ganzen einer ausführlichen Untersuchung zu unterwerfen.

Ich hoffe um so mehr hierzu in den Stand zu kommen, als es höchst wahrscheinlich derselbe Stoff ist, den man in sehr reichlicher Menge erhält, wenn der oben angeführte wässrige Auszug des Platinharzes, nachdem er Acechlorplatin gegeben hat, einer Erwärmung unterworfen wird.

Wird nämlich diese dunkelbraune Flüssigkeit in einem Destillationsapparat erhitzt, so entsteht sehr bald ein lebhaftes Brausen und Schäumen in der Masse, wobei eine salzsäurehaltige Flüssigkeit übergeht, die ausser unverändertem Aceton noch einen eigenthümlichen Stoff enthält; eine wirkliche Gasentwickelung habe ich nicht wahrnehmen können. Nach einer kurzen Zeit hat sich ein schwarzer pulverförmiger Körper in grosser Menge ausgeschieden, und nachdem fast die Hälfte der Flüssigkeit abdestillirt war, war der Rest derselben gewöhnlich

farblos. Der ausgeschiedene, gut ausgewaschene und getrocknete Körper verhielt sich in der Wärme und gegen Alkohol u. s. w. ganz wie jener, welcher bei der Behandlung von reinem Acechlorplatin mit Wasser erhalten worden war. Nur muss bemerkt werden, dass er auf diese Weise leicht mit metallischem Platin verunreinigt erhalten wird, und namentlich gegen Ende der Arbeit. Man muss ihn daher absondern, wenn die Flüssigkeit anfängt farblos zu werden.

Acechlorplatin mit Kalihydrat in Alkohol.

Bei Behandlung des Acechlorplatins mit einer alkoholischen Kaliauflösung erhielt ich einen schwarzen pulverförmigen Körper, welcher zwar Einiges mit dem Aceplatinoxydul gemein hatte, aber doch auch Verschiedenheiten von demselben zeigte.

Als nämlich eine Portion Acechlorplatin mit einer ziemlich starken und so gut wie farblosen Auflösung von Kalihydrat in Alkohol von 99° angerührt wurde, so erhielt ich eine braune teigartige Masse. Beim Erhitzen in einem Destillationsapparat wurde fast Alles schwarz. Es zeigte sich kein besonderes Schäumen und Brausen in der Masse. Nach dem Uebertreiben von ungefähr $\frac{1}{4}$ war ein kohlschwarzes Pulver und eine darüberstehende braungelbe Flüssigkeit gebildet worden. Nach fortgesetzter Destillation und bei Zusatz von etwas mehr reinem Alkohol war die Flüssigkeit nur wenig gefärbt. Nach dem Abgiessen wurde das Pulver mit Alkohol, dem ein wenig Salzsäure beigemengt war, ausgewaschen und dann vollständig mit kochendem Wasser.

Der auf diese Weise erhaltene, gehörig getrocknete schwarze Körper schien von eingemengtem metallischen Platin frei zu sein. Beim Erwärmen und gegen Alkohol verhielt er sich wie das Aceplatinoxydul, und mit Aceton entzündete er sich nur, wenn diesem ein wenig Alkohol beigemengt war. Salzsäure wirkte jedoch nur unbedeutend darauf ein, und Königswasser löste dagegen bei der Digestion das Ganze leicht auf. — Ist er vielleicht als Folge der Einwirkung des abfiltrirten Alkohols eine sauerstofffreie Verbindung des Platins mit einem eigenthümlichen Kohlenwasserstoff? —

Das hierbei erhaltene Destillat roch nach Salzäther, hatte aber ausserdem noch einen besonderen Geruch.

echlorplatin in Aceton gelöst mit Ammoniak.

Leitet man trocknes Ammoniakgas in eine klare Auflösung n Acechlorplatin in Aceton, die mit Wasser, oder noch besser t Eis, umgeben ist, so scheidet sich alsbald ein gelbgefärbter irper in Gestalt eines hellgelben krystallinischen Pulvers ab. rch fortgesetztes Hineinströmen von Ammoniak löst sich die- s wieder auf, und selbst bevor die Auflösung mit Ammoniak sättigt ist, wird eine klare, etwas bräunlichgelbe Flüssigkeit halten. Unterwirft man diese im Wasserbade und bei ge- der Hitze der Destillation, so geht zuerst unter Entwickelung n Ammoniakgas ein mehr oder weniger ammoniakalisches ceton über; dieses wird durch Wasser nicht im Geringsten trübt. Wird dieses Destillat abgesondert, und setzt man, enn der Geruch nach Ammoniak bedeutend sich verloren hat, e Destillation weiter fort, so bekommt man anfangs eine un- färbte Flüssigkeit, welche beim Vermischen mit Wasser sehr lchicht wird; darauf, bei der Destillation in einem Bade von ner concentrirten Chlorcalciumlösung, erhält man eine gelb färbte Flüssigkeit, welche, mit Wasser vermischt, einen dar- f schwimmenden öligen Körper giebt; bei bedeutend stärkerer ärme und bei einer starken Neigung des Retortenhalses be- mmt man einen braungelben etwas dickflüssigen Körper, der it Wasser eine bedeutende Menge des öligen Körpers ab- heidet.

Der Rückstand wurde dabei mehr und mehr dickflüssig d von braungelber Farbe; bald darauf begann ein körnig kry- allinischer röthlichbrauner Körper sich daraus abzusetzen. iess man ihn nun stehen, und vermischte man die abgekühlte, s jenem festen körnigen Körper und einem dicken rothbrau- n Sirup bestehende Masse mit Aether und rührte beide gut zu- mmen, so erhielt man eine röthlichbraun gefärbte Auflösung d einen gelbbraunen unauflöslichen Körper, welcher, mit Aether lange gewaschen, bis dieser beinahe nicht mehr gefärbt urde, und darauf im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, ne reine gelbe Farbe und ein salzartiges Ansehen besass. Ich zeichne ihn für's Erste mit dem Namen *Acechlorplatin-Am- oniak mit Aceton.* Das Aceton wirkt nur schwach darauf n, und er kann daher auch sehr gut durch dieses von jenem aunen Körper befreit werden. Alkohol hingegen löst ihn leicht

auf und Aether fällt ihn aus dieser Lösung, wenn er in g
riger Menge zugesetzt wird. Von Wasser wird er namen
leicht und in sehr grosser Menge aufgelöst und liefert
eine braungelbe Flüssigkeit. Beide Auflösungen reagiren, s
wenn das Salz lange im Vacuum über Schwefelsäure ge
den hat, stark alkalisch, obwohl sie nicht ammoniakalisch
chen. Die wässrige Auflösung kann selbst bis zur Tr
eingedampft werden, ohne eine Abscheidung oder sonst
Zeichen der Zersetzung wahrnehmen zu lassen. Die wäs
Auflösung giebt mit einer gewissen Menge Kalilauge beim
wärmen einen schwachen gelblichen Niederschlag, der
mehr Kali wieder verschwindet; dabei zeigte sich zum M
sten nur eine sehr schwache Entwickelung von Amm
Beim Liegen an der Luft nahm dieses Salz bald an den äu
sten Kanten der Masse eine braune Farbe an und zugleic
Ansehen eines beginnenden Zerfliessens, es schien indesse
beruhe diese Veränderung des Salzes mehr auf dem Sau
als auf dem Wasser in der Luft. Es schien mir als seie
nige Portionen des Salzes diesen Veränderungen mehr u
worfen gewesen als andere, und ich bin daher unsiche
dieses Verhalten für den Körper wesentlich ist oder nur
Folge der Einmengung eines fremden Stoffes. Beim K
nimmt das Aceton mehr von dem Acechlorplatin-Amm
auf, als bei der gewöhnlichen Temperatur. Das, was nach
Auskochen mit vielen und ziemlich grossen Portionen A
übrig geblieben war, verhielt sich in allen Beziehungen
vorher, und ich konnte auch keinen besondern Unterschi
dem bemerken, was durch Eindampfen der Auflösung erl
worden war.

Das Acechlorplatin-Ammoniak verkohlt sich bei der t
nen Destillation, bedarf aber dazu einer ziemlich beträcht
Hitze. Im offenen Feuer kann man es bis zum Verbr
mit Flamme bringen, dann muss es aber, um diese zu u
halten, wiederholt stark erhitzt werden.

Eine alkoholische Auflösung dieses Salzes giebt mit
alkoholischen Lösung des Platinchlorids einen sehr starken
lich-gelben Niederschlag, aber die darüber stehende Flü
keit ist noch gelb gefärbt und giebt mit Aether, obwohl i
ringer Menge, einen hellgelben etwas schleimigen Niedersc

ır, auf einem Filter getrocknet, sich an der Luft schnell in
nen braunen theerartigen Körper umwandelt. Das mit Pla-
ıchlorid Ausgefällte ist reich an einem kohlenstoffhaltigen
örper.

Bei einigen Versuchen sammelte ich den Körper auf, wel-
ıer sich zu Anfang des Einströmens von Ammoniakgas aus-
heidet. Ich erhielt ihn nur in geringer Menge und hatte
ıch nicht Gelegenheit zu entscheiden, ob er wesentlich ver-
hieden sei von dem, welcher später auf die angeführte Weise
halten wurde. Im ersten Augenblick konnte man ihn blos
r Salmiak halten, nur mit einer Einmischung des andern Sal-
s; aber er liefert bei der Destillation zu viel Kohle, und
ese wiederum beim Verbrennen zu viel Platin, um dafür ge-
lten werden zu können. Er entsteht auch, wie leicht einzu-
hen ist, wenn man zu einer Flüssigkeit, die durch anhalten-
s Einströmen von Ammoniak wieder klar geworden ist, eine
ıflösung von Acechlorplatin in Aceton setzt. Wie es scheint,
hat diese Ausscheidung und die Wiederauflösung ihren Grund
rin, dass das Acechlorplatin-Ammoniak in reinem Aceton
hwieriger auflöslich ist, als in Aceton, welches eine gewisse
enge jenes öligen Körpers enthält, der abgesondert oder er-
ugt wird durch die Einwirkung des Ammoniaks auf das auf-
löste Acechlorplatin. Giesst man nämlich das erste, sehr
ımoniakhaltige, aber nichts von dem Oeligen enthaltende De-
llat zu einer Auflösung von Acechlorplatin in Aceton, so
heidet sich dasselbe aus; setzt man aber hierauf, wenn auch
sehr geringer Menge, das letztere ölartige Destillat hinzu,
wird selbst die sehr getrübte Flüssigkeit vollkommen klar.

Jenen öligen Körper habe ich jedoch nur in ziemlich ge-
ıger Menge erhalten und noch nicht in einen constanten Zu-
ınd versetzen können. Er ist ziemlich schwer flüchtig, und
s meiste wird erhalten bei der Destillation der ätherischen
ler acetonigen röthlich-braunen Flüssigkeit, die bei der Be-
ndlung des salzartigen Rückstandes mit Aether oder Aceton,
ır Entfernung des braunen Stoffs, erhalten wird. Der grösste
ıeil des Aceton kann mit Hülfe eines Destillirapparats mit
m oben abgebildeten Rohre abgeschieden werden; den Rest
nn man durch Wasser entfernen, aber das Oel selbst scheint
rin ziemlich leicht auflöslich zu sein, besonders bei Gegen-

wart von mehr Aceton. Selbst als Rückstand von mehreren stillationen reagirt es stark alkalisch. Es lässt sich schwierig Brand setzen, und die Flamme scheidet viel Russ ab.

Acechlorplatin mit einer alkoholischen Ammoniaklösung.

In Alkohol von 98° Tr., welcher mit trocknem Ammoni gas gesättigt worden war, wurde eine Portion Acechlorpl vertheilt; es löste sich darin mit röthlichbrauner Farbe auf. einem gewissen Verhältniss war die Flüssigkeit neutral; dann wurde zuletzt ein Ueberschuss der ammoniakalischen Fl sigkeit angewendet; beim Filtriren blieb eine höchst unbed tende Menge von Ungelöstem zurück. Die röthlichbraune A lösung wurde sofort mit einer grossen Menge Aether gesc telt. Dabei sonderte sich ein Körper in Gestalt grosser ge Flocken ab, ebenso wie bei der Darstellung des Acechlor tin-Ammoniaks mit Aceton, nur vielleicht ein wenig mehr färbt, und die darüber stehende Flüssigkeit, welche anf bräunlichgelb war, wurde beim Auswaschen mit mehrern I tionen Aether zuletzt so gut wie farblos und hinterliess l Verdunsten so gut wie nichts. Nun wurde filtrirt und Aufgesammelte schnell im Vacuum über Schwefelsäure getr net. Es war nun eine hellgelbe lose Masse, nur hie und war an den Kanten etwas von der braungelben klebrigen S stanz zum Vorschein gekommen, ebenso wie bei dem Salz telst der Acetonlösung. Sie löste sich sehr leicht in Wa wenigstens theilweise in Alkohol, wurde aber davon weit niger schnell und reichlich aufgenommen, als das Salz mit A ton-Ammoniak. Bei einem andern Versuch, der mit einer e grössern Portion angestellt wurde, verhielt sich Alles, wi eben angegeben ist, nur mit dem merkwürdigen Untersch dass, obwohl alle Materialien so wie alle Umstände diese waren, ausgenommen vielleicht, dass im Verhältniss etwas Ammoniakflüssigkeit als beim ersten Versuch angewendet den war, jetzt ein dunkelrother salzartiger Körper in nicht beträchtlicher Menge in der alkoholischen Ammoniakflüssi ungelöst zurückblieb. Dieses rothe Salz war an der Luft veränderlich, in Wasser vollständig unauflöslich; beim Ko damit wurde es schwarz, ungefähr wie Acechlorplatin. A

hien nicht darauf einzuwirken, kochender Alkohol nur hwach. Aceton wirkte mehr, so dass die Flüssigkeit sich ärker färbte, aber gelb; sehr bald indessen wurde bemerkt, ass zu vollständiger Auflösung sehr viel Aceton erforderlich ein würde, wenn diese überhaupt erfolgen kann. Die ziemch stark gefärbte gelbe Flüssigkeit gab beim Eintrocknen sehr enig von dem gelben Körper. Durch Wasser wurde die cetonlösung nicht trübe. Selbst ziemlich starke Salzsäure irkt wenig oder gar nicht auf das rothe Pulver bei der gewöhnlichen Temperatur; beim Kochen hingegen löste sie es ollständig, aber auch mit gelber Farbe auf. Es liess sich esonders leicht entzünden und brannte mit stark leuchtender lamme, welche in's Grüne spielte, weiter fort, selbst wenn die Masse aus der Spiritusflamme entfernt wurde. Bei der trockten Destillation gab es erst bei starker Hitze ein salmiakartiges ublimat in bedeutender Menge, ein wenig einer farblosen, nach Aceton riechenden Flüssigkeit und einen kohligen, nicht metallischen Rückstand, welcher an der Luft zu Platin verbrannte.

Das bei diesen Versuchen auf die beschriebene Art erhaltene, gut ausgewaschene und getrocknete gelbe Acechlorplatin-Ammoniak verhielt sich wie das aus dem ersten Versuche; ur schien es weniger veränderlich an der Luft zu sein.

Sowohl die alkoholische und ätherische Flüssigkeit, aus denen dieses Salz ausgefällt worden war, als auch der zu dem Auswaschen angewendete Aether gaben ein Destillat, worin zu keiner Zeit beim Vermischen mit Wasser etwas von dem ölartigen Körper entdeckt werden konnte, den man bei der Bereitung des Salzes mit Aceton-Ammoniak bekommt.

Acechlorplatin mit wässriger Ammoniakflüssigkeit.

Das Acechlorplatin wurde mit sehr wenigem wässrigen Ammoniak angerührt; dadurch wurde eine anfangs gelbe, dann röthlichbraune Flüssigkeit erhalten, während ein Theil ungelöst blieb. Gegen den Geruch war die Flüssigkeit neutral, nicht aber gegen die Probefarben. Sowohl bei mehr Wasser, als auch bei mehr Ammoniak, oder auch bei mehr Salz blieb ein Theil desselben ungelöst; ausserdem fand ein acetonartiger Geruch statt. Nun wurde das Ganze, die bräunlichgelbe Auf-

lösung und das theilweise röthliche Pulver, der Destillation terworfen. Dabei zeigte sich fast keine Farbenveränder vielleicht ausgenommen, dass es dabei schneller, aber wer als vorher, braun wurde; in der Retorte wurden deutlich ät artige Streifen bemerkt. Als die Flüssigkeit ein wenig kocht hatte, war Alles vollständig aufgelöst zu einer bräun gelben Flüssigkeit.

Bei einem andern Versuch mit einer grössern Portion z sich gleichfalls diess Verhalten, dass nämlich bei gewöhnl Temperatur ein Theil ungelöst blieb, wiewohl eine grosse M Wasser hinzugefügt worden war, und dass bei anhalte Kochen sich doch endlich Alles auflöste. Selbst nachdem Kochen einige Zeit gedauert hatte, besass das noch ung Pulver eine reingelbe Farbe. Es war ein merklicher, wohl nicht starker, Ueberschuss von Ammoniak angewandt den. Bald nachdem Alles gelöst war, hatte die Flüssi eine etwas bräunlichgelbe Farbe, aber dieses Mal wurd beim fortgesetzten Kochen etwas dunkeler, und es sonderte obwohl in unbedeutender Menge, ein schwärzlicher Körper Ein Theil der abfiltrirten Flüssigkeit gab im Vacuum Schwefelsäure eine dunkelbraune, spröde, nicht deutlich stallisirte Masse. In Alkohol war sie wenigstens theil auflöslich, aber nur langsam und in geringer Menge. Das ses Mal erhaltene Destillat hatte zwar den ätherartigen nicht gezeigt, indessen verrieth der Geruch ausser dem A niak noch einen ätherischen Körper.

Acechlorplatin mit Ammoniakgas.

Reines gut getrocknetes Acechlorplatin wurde in feingepulverten Zustande in einem ausgeblasenen Rohre, d herabgebogener Schenkel in einen Kolben ging, der mit seitwärts ausgehenden angekitteten Leitungsrohre versehen einem durch Kalihydrat gehenden Strom von Ammoniakgas gesetzt. Selbst nach lange dauerndem Hinüberströmen das Salz so gut wie kein verändertes Aussehen, selbs starker Abkühlung des Rohrs; auch bei ziemlich starker hitzung desselben zeigte sich nichts in dem Vorlagek Indessen, als das Salz lange Zeit dem Ammoniak ausg gewesen war und nun genauer untersucht wurde, so zeig

lich, wenigstens grossen Theils, in Wasser und in Alkohol auflöslich, aber nur ziemlich wenig in Aceton. Die wässrige Auflösung konnte ohne Zersetzung stark gekocht werden; bei der trocknen Destillation gab das Salz in grosser Menge ein salmiakartiges Sublimat.

Destillat von Aceton mit Platinchlorid.

Das bei der Behandlung des Aceton mit Platinchlorid zur Darstellung des Acechlorplatins u. s. w. erhaltene Destillat erfordert aus mehrern Gründen eine genauere Untersuchung. Bis jetzt habe ich nur wenig Zeit darauf verwenden können. Es erleidet bei der Aufbewahrung, selbst sorgfältig gegen Licht und Luft geschützt, eine Veränderung, die mit sich bringt, dass es seine ursprüngliche klare und farblose Beschaffenheit verändert und schwarzbraun und vollkommen undurchsichtig wird.

Platinharz.

Was endlich das in grösster Menge erhaltene Product betrifft, welches ich *Platinharz* genannt habe, so bleibt auch dabei noch Manches zu bestimmen übrig; doch kann ich es nicht unterlassen, bei dieser Gelegenheit die wichtigsten von meinen darüber gesammelten Erfahrungen anzuführen.

So wie man es nach der Ausscheidung des grössten Theils des Acechlorplatins durch Krystallisation auf die oben zuletzt angegebene Weise erhält, ist es sehr salzsäurehaltig und schliesst ausserdem eine nicht unbedeutende Menge von unverändertem Aceton ein. In diesem Zustande erhält es sich bei der gewöhnlichen Temperatur weich (von der Consistenz zwischen Pech und Theer), und so behandelt mit Wasser giebt es einen mit brauner Farbe löslichen Theil ab; in dieser sauren Auflösung ist unter Andern, wie erwähnt, etwas Acechlorplatin aufgelöst. Aus der in Wasser unauflöslichen, im Vacuum über Schwefelsäure und Kalk getrockneten, nun spröden, leicht zu Pulver zerreiblichen Masse zieht Alkohol von 80° nur einen gewissen Theil aus, Alkohol von 93° einen grössern Theil, absoluter Alkohol noch einen Theil, Aether darauf einen andern Theil, Aceton (schon bei der gewöhnlichen Temperatur) von dem noch nicht unbedeutenden Rückstand noch einen Theil,

welcher grösstentheils durch Aether niedergeschlagen wer
kann.

Aus dem Rückstande löst sich beim Kochen noch et
auf, und endlich bleibt eine schwarze Masse, welche in a
jenen Flüssigkeiten unlöslich ist. Alle Auflösungen sind m
oder weniger dunkelbraun und im Allgemeinen, selbst bei v
nig aufgelöster Substanz, fast bis zur Undurchsichtigkeit st
gefärbt bei der Betrachtung einer filtrirten Flüssigkeit von
gefähr ¼ Zoll im Durchmesser. Aus dem alkoholischen A
zug scheidet Wasser, aus dem Aetherauszug Alkohol und
dem Acetonauszug Aether einen Theil aus, das erste mit ei
grauschwarzen, schwarzbraunen oder selbst kohlschwar
Farbe. Die bei dem Auskochen mit Aceton erhaltene Auflös
enthält meist einen Theil Acechlorplatin; dieses wird aber, se
nach mehrmaliger Krystallisation, von etwas grünlich-gel
Farbe erhalten. Auch ist in der Flüssigkeit, welche nach d
Fällen der mit kaltem Aceton ausgezogenen Auflösung mit A
ther erhalten wird, etwas Acechlorplatin enthalten; viellei
nur in Folge davon hat dieser Niederschlag zuweilen eine k
stallinische Beschaffenheit, die übrigen sind schleimig. B
vorsichtigen Verdampfen gaben alle Auflösungen das Aufgel
ohne bemerkbare oder wenigstens ohne bedeutende Änderu
Der Rückstand von den alkoholischen Lösungen wird sch
und vollständig von kaustischer Kalilauge aufgenommen;
von der ätherischen und der schwarze von der in Aceton w
dagegen nur wenig oder gar nicht davon aufgelöst. Alle
ben bei der trocknen Destillation Kohlenstoffplatin und ein G
welches zum Theil brennbar ist, so wie auch ein chlorhalti
Destillat, welches entweder aus einem farblosen dünnflüssi
und einem braunen oder gelben mehr oder weniger dünnflüs
gen Körper, oder beinahe nur aus dem letzten besteht.
Rückstand des alkoholischen Auszugs schwillt beim Schmel
sehr bedeutend auf, der von den übrigen wenig oder nic
Das erhaltene Kohlenstoffplatin verbrennt in der Luft mehr o
weniger langsam und lässt offenbar ungleiche Mengen
Platin zurück.

Hiernach erscheint es gewiss, dass das rohe Platinh
3 oder 4 verschiedene Stoffe enthält. Diese aber durch die
geführten Mittel gehörig von einander getrennt zu erhalten,

kaum möglich, theils weil, wie während der Arbeit zu beobachten ist, der eine mehr oder weniger, wenigstens gewöhnlich, den andern begleitet, theils weil sie während der Arbeit, wenigstens theilweise, eine Veränderung erleiden, wie es scheint, durch die Einwirkung der Luft; z. B. wenn man bei ununterbrochenem Ausziehen mit Alkohol, bei dem Auswaschen damit und beständig fortgesetztem Giessen auf ein Filter, am Ende so weit gekommen ist, dass das Abfliessende nur noch eine hell braungelbe Farbe hat, und man den folgenden Tag wieder Alkohol zugiesst, so bekommt man bald auf's Neue eine sehr stark gefärbte dunkelbraune Flüssigkeit, aber nun ziemlich bald wieder eine nur wenig bräunlichgelbe, und dieses wiederholt sich nach neuem Stehen. Hat man sogleich, nachdem sich das Ausziehen mit Alkohol jenem Puncte genähert hat, Aether zum Ausziehen angewandt und damit ohne Unterbrechung fortgefahren, bis dieser, der anfangs lange eine schwarzbraune Auflösung gab, nur schwach braungelb durchgeht, und darauf wieder Alkohol zugegossen, so dauert es nicht lange, bis man dadurch wieder eine Zeit lang eine stark gefärbte dunkelbraune Flüssigkeit bekommt, und wenn dieser (was jedoch nun ziemlich bald stattfindet) mit bräunlichgelber Farbe abläuft, und man dann auf's Neue Aether anwendet, so wird wieder eine Zeit lang eine schwarzbraune Auflösung erhalten, und diess vielfache Male. Bei den Ausziehungen mit Aceton nach der Behandlung mit Aether zeigt sich zum Theil etwas Aehnliches. Auch habe ich diesem Verhalten nicht durch Ausziehungen bei der Siedehitze vorbeugen können. Und, wenn man die letzte Ausziehung mit Aceton ausnimmt, so habe ich durch nichts den Punct erreichen können, bei welchem die Flüssigkeit farblos durchgeht.

Bei den Versuchen über das Verhalten eines Auszugs von Platinharz in Alkohol oder Aceton mit Ammoniakgas habe ich Wirkungen erhalten, die vielleicht besser zum Zweck führen. In jeder Beziehung verdienen diese Erscheinungen mitgetheilt zu werden.

Wird trocknes Ammoniakgas in einen stark dunkelbraunen Auszug des Platinharzes, das ziemlich von freier Säure befreit worden ist, mit Alkohol geleitet, so entsteht bald ein reichlicher, …r, krystallinischer, pulverförmiger Niederschlag, der bei-

nahe das Ansehen von Chlorplatinammonium hat. Die mit
moniak etwas übersättigte, filtrirte, noch stark gefärbte b
schwarze Auflösung gab bei der Destillation bis auf et
noch einen krystallinischen pulverförmigen Körper, der
dasselbe Ansehen hatte wie der erste. Als die hiervon
trirte Flüssigkeit weiter abdestillirt und darauf mit Aether
setzt wurde, so schied sich ein brauner krystallinischer K
ab. Wenn die davon abfiltrirte dunkelbraune, ätherische
sigkeit noch weiter abdestillirt wurde (hier, wie überall,
nem Wasser- oder Chlorcalciumbade), und man den
stand darauf mit Aether behandelte, so schied sich ein
unauflöslicher, fast schwarzer krystallinischer Körper ab.
dann die davon abfiltirte, dunkelbraune, ätherische Auflösu
Vacuum über Schwefelsäure eingetrocknet, so blieb eine
sirupartige, durchsichtige Masse von rothbrauner Farbe zurü
nach drei- bis viertägigem Stehen im Vacuum zu einem fir
tigen, spröden, rothbraunen, fast durchsichtigen Körper wur
Alkohol aufgelöst und mit trocknem Ammoniakgas gesättig
übersättigt, gab sie noch, aber nur in sehr geringer M
jenen gelben krystallinischen Körper. Die davon abf
Flüssigkeit liess beim Eintrocknen im Vacuum über Schw
säure eine rothbraune Masse zurück, die, wieder mit A
ausgezogen, ein wenig von dem krystallinischen Körper zu
liess. Zu der abgeschiedenen rothbraunen, ätherischen
lösung wurde Alkohol gesetzt, und diese Flüssigkeit auf's
mit trocknem Ammoniakgas übersättigt. Nun schied
nichts aus. Auch liess die bei dem Eintrocknen dieser
lösung im Vacuum erhaltene Masse nichts zurück, we
nun wieder mit Aether behandelt wurde, aber alles löst
leicht zu einer vollkommen klaren, rothbraunen Flüssigkei
die beim Eintrocknen im Vacuum über Schwefelsäure jene
braune, durchsichtige, firnissartige, spröde Masse zurücklies
so erhaltene Körper schien nun als ein bestimmter Stoff betr
werden zu können; ich will ihn hier *indifferentes Plati*
nennen.

Die alkoholische Auflösung dieses Stoffes giebt mit W
eine Ausscheidung von grossen Flocken mit gelbbrauner
Er verhielt sich vollkommen neutral. Beim Versetzen mit
säure wurde sie ein wenig dunkler gefärbt, aber ohne

idung. Die alkoholische Auflösung giebt durch salpeter-
es Silber sogleich nichts; aber beim Stehen des Gemisches
d sich ein graugelber Körper in grosser Menge ab. Bei
trocknen Destillation einer sehr kleinen Portion gab er bei
er Hitze einen gelben harzartigen Russ und einen Dampf
aurem, erstickendem Geruch. Von einer Salmiaksublimation
sich hier nichts beobachten. Der Rückstand war kohlig.
e Spiritusflamme gebracht, verbrannte es leicht mit einer
leuchtenden, aber dabei sehr stark russenden Flamme und
aber verhältnissmässig sehr wenig, Platin zurück.
er geradezu mit Ammoniakgas ausgeschiedene Körper wurde
Alkohol von 93° ausgewaschen, darauf mit Alkohol von
fähr 60°, endlich mit Alkohol von 98°, und nun getrocknet.
esass nun eine reine und gleichförmig gelbe Farbe. Wurde
uswaschen zum Theil mit Wasser vorgenommen, so wurde
gs zwar nur eine ziemlich schwach gefärbte gelbe Flüs-
it erhalten, aber diese fing bald an in's Braune überzu-
n, so wie auch das Salz dann leicht, durch schnelles
knen, einen Stich in's Braune bekommt. Wird mit Alkohol
vorsichtig ausgewaschen, so kann man in der getrockne-
Masse deutlich eine Einmischung von einem weissen salz-
en Körper, der ohne Zweifel Salmiak ist, bemerken. Durch
en Alkohol geschieht dessen Abscheidung langsam, aber
er Anwendung eines stark verdünnten muss zuletzt ein sehr
er angewendet werden, um der durch Einmischung von
n sich zu erkennen gebenden Veränderung vorzubeugen.
Alkohol fährt fort mit einer gelben Farbe durchzulaufen,
ass das Salz darin nur schwer auflöslich ist. Dass aber
eingemischte Salmiak weggewaschen ist, findet man leicht
salpetersaures Silberoxyd.

Wenn nämlich das Auswaschen auf die angeführte Weise
s fortgesetzt worden ist, so wird eine stark gefärbte gelbe
sung von dem neuen Salz erhalten, welche weder durch
Salz geradezu Chlor, noch durch eine alkoholische Lösung
Platinchlorid, Ammoniak zu erkennen giebt. Denn das
ld giebt nicht die geringste Trübung, und salpetersaures
oxyd giebt bei gewöhnlicher Temperatur nichts, wenigstens
bei ungefähr halbstündigem Stehen des Gemisches. Wird
dieses Gemisch erhitzt, so wird es erst ein wenig trübe und

bräunlich, darauf sehr stark, bis zur Undurchsichtigkeit
braun, unter Ausscheidung von mehr oder weniger eines
braunen Körpers. Für sich erhitzt, ja selbst bei beständ
Kochen stark eingedampft, erhält es sich dagegen vollko
klar und nimmt erst nach einer sehr starken Concentration
schwache Einmischung von Braun an. Und diese eingeda
Flüssigkeit giebt sowohl mit Platinchlorid, als auch mit s
tersaurem Silberoxyd nur eine höchst unbedeutende Trül
Beim Eindampfen auf einem Ofen gab jene Flüssigkeit für
eine undeutlich krystallisirte, bräunlichgelbe Masse, die
bedeutende Zerstörung andeutete. Setzt man starke Salp
säure zu der Auflösung, vor oder nach dem Zufügen des
bersalzes, so wird sie bei Gegenwart von diesem allmählig
wie von Chlorsilber. Diess geschieht noch schneller und st
beim Erhitzen mit Salpetersäure. Wird Salpetersäure zu
durch Erwärmen mit salpetersaurem Silberoxyd sehr stark
lichbraun gefärbten Flüssigkeit gesetzt, so wird sie w
farblos und giebt einen sehr reichlichen Niederschlag von C
silber. — Salzsäure allein zu der Auflösung gesetzt, s
keine Veränderung zu bewirken. Die wohl ausgewaschene
getrocknete Salzmasse gab bei der trocknen Destillation,
erst bei starker Hitze, ein sehr reichliches, weisses, sal
Sublimat (Salmiak), ein farbloses Destillat und einen koh
Rückstand, der heiss in die Luft gebracht zu Platin
brannte. Mit Aceton gab das wohl ausgewaschene Salz,
beim Kochen, nur eine äusserst schwache, gelblich gef
Flüssigkeit. In dem nicht ausgewaschenen (also salmiakl
gen) Zustande dagegen wurde das Salz beim Kochen in z
lich reichlicher Menge zu einer stark gelbgefärbten Flüssi
aufgelöst.

Unter Andern bei jenem Verhalten mit Silbersalz und
tinchlorid, welches andeutet, dass Chlor und Ammoniak
auf die für organische Stoffe eigene Weise gebunden sind,
dient dieses Salz gewiss noch eine genauere Untersuchung
ich daher auch baldmöglichst auszuführen hoffe.

Wiewohl das Ansehen u. s. w. des Salzes, welches
während der Destillation aus der von dem ersten Salz d
Filtrirung geschiedenen Flüssigkeit ausgeschieden hatte,
Meinung veranlassen konnte, dass es im Wesentlichen mit

m gleich sei, so ist solches doch nicht der Fall. Denn es
ste sich vollständig durch kleine Portionen von theils schwa-
cem und theils starkem Alkohol auf, und selbst die letzten
uszüge, welche nur ein wenig bräunlichgelb waren, und
rch welche so gut wie Alles aufgelöst wurde, gaben mit sal-
etersaurem Silberoxyd einen reichlichen Niederschlag. Das
emisch nahm auch beim Erhitzen nicht die rothbraune Farbe
n. Die im Anfange des Auswaschens erhaltene stark braun-
efärbte Flüssigkeit gab mit salpetersaurem Silberoxyd auch
nen reichlichen Niederschlag, nahm aber daneben, wiewohl
chwach, die rothbraune Farbe beim Erwärmen damit an.

Der allerletzte durch Aether aus dem stark abdestillirten
iltrat ausgeschiedene schwarze pulverförmige Körper (s. oben)
ab mit Alkohol von 98°, besonders beim Kochen damit, eine
ark gelblichbraun gefärbte Flüssigkeit, die sich mit Wasser
ark verdünnen liess, ohne getrübt zu werden. Aber durch
indampfen wurde eine bräunliche Masse erhalten, die mit
Vasser eine brandgelbe Auflösung und einen schwärzlichen
ückstand gab. Beim Eindampfen der alkoholischen Lösung
it Wasser, bis der Geruch nach Alkohol verschwunden war,
urde eine trübe braune Flüssigkeit erhalten, die durch Fil-
irung eine klare bräunliche Auflösung gab. Bei dieser, wie
uch bei der mehr oder weniger alkoholhaltigen, zeigte sich
as eigne Verhalten, dass sie beim Versetzen mit Salzsäure
inen röthlichbraunen flockigen Niederschlag gab, der vorzüg-
ch reichlich war, wenn die versetzte Flüssigkeit erhitzt wurde,
der wenn die Flüssigkeit vorher erwärmt worden war. Die
berstehende Flüssigkeit war nun fast farblos. Ganz dasselbe
and statt, wenn eine wässrige Kaliauflösung zugesetzt wurde,
hne dass selbst bei anhaltendem Kochen sich etwas anderes
eigte, als jener röthlichbraune flockige Niederschlag. Durch
ochen mit Kali gab die Flüssigkeit nur schwache Spuren
on Ammoniak. Durch salpetersaures Silber gab sie einigen
iederschlag, der sich beim Kochen vermehrte; aber dabei
eigte sich überall nichts von jenem Uebergang in's Rothbraune.

Also auch durch diese Behandlungsweise sind in dem
hen Platinharz, ausser dem übrig gebliebenen Acechlorplatin
d dem in Aceton unauflöslichen schwarzen Rückstand, wie
scheint, vier verschiedene Stoffe gefunden worden.

In dem Destillat von der, von dem zuerst ausgeschieden Salze abfiltrirten Flüssigkeit habe ich zwar ein wenig von ein ölartigen Körper gefunden, aber die Menge war zu geri um als durch das Ammoniak ausgeschieden betrachtet w den zu können; am angemessensten betrachtet man ihn von der Spur von jenem ölartigen Körper herrührend, wel gleichzeitig mit dem Aceton erhalten wird, und von dem im Uebrigen unbedeutende Menge sich leicht in dem s sehr sorgfältig gereinigten Präparate befinden kann.

Auch der Auszug des Platinharzes mit Aceton giebt Ammoniakgas einen gelben, krystallinischen, salzigen Nie schlag.

Von dem rohen Platinharz habe ich eine Portion der tr nen Destillation für sich, eine andere mit Kalk und dritte mit Kalihydrat unterworfen. Es war dazu wiede mit Wasser ausgezogen und darauf getrocknet worden, s in pulverförmigem Zustande durch anhaltendes Stehen im cuum über Kalihydrat und Schwefelsäure.

Die Erhitzung geschah in einem pneumatischen Desti apparate im Oelbade. Bei etwa + 200° im Bade fing Gasentwickelung und ein Destillat an sich zu zeigen. fing die Masse an aufzuschwellen, und bald darauf (bei 230°) war sie zu einem beinahe 40 Mal grösseren Umf angeschwollen, als sie ursprünglich war, so dass ich Masse ein paar Mal umrühren musste mit einem durch Tubulus der Retorte eingebrachten Platindraht, um das Ue steigen zu vermeiden. Darauf (bei ungefähr 270°) sank wieder zusammen. Das Destillat war anfangs gelblich, d wurde es braun und etwas dickflüssig. Die Gasentwicke war noch nicht sehr lebhaft. Da diese, wie auch Hervorbringung des Liquidums, bei etwa 300° nur ge war, so wurde allmählig im offenen Feuer erhitzt, wobei wohl die Erzeugung des Gases als auch die des Liqui weit reichlicher wurde. Als die Masse nach längere fortgesetztem heftigen Glühen nur äusserst unbedeutend ausgab und wieder fest geworden war, unterbrach ich Glühen.

Das Liquidum roch zum Theil stark nach Salzs und es schien dem von der trocknen Destillation des Acec

platins zu gleichen. Die Masse löste sich leicht vom Glase ab. Sie bestand aus grösseren und kleineren, kohlschwarzen, fettglänzenden Stücken, im Ganzen dem Ansehen nach den Steinkohlen ziemlich ähnlich. Sie war hart, aber ziemlich spröde.

Sie wurde nun feingerieben in eine kleine Porcellanretorte gebracht, an welche eine mit einem Gasleitungsrohre versehene Vorlage gelegt wurde, und abermals einer steigenden Hitze ausgesetzt. Eine Flüssigkeit zeigte sich nicht mehr, aber in der Weissglühhitze erschien eine grosse Menge Gas, welche keine Spur von Salzsäure mehr enthielt, aber einen etwas kienrussähnlichen Geruch besass und mit hellleuchtender Flamme brannte. Als selbst bei heftiger Weissglühhitze die Gasentwickelung aufhörte, wurde eingehalten, und als Alles darauf, ohne dass Luft eindrang, abgekühlt war, wurde die Masse, die nicht die geringsten Zeichen von Zusammenschmelzen zeigte, mit Leichtigkeit aus der Retorte genommen; im Ganzen besass sie dasselbe Ansehen, als die eingefüllte.

Zu diesem Versuche waren 10,4975 Gr. des auf die angegebene Weise behandelten Platinharzes angewandt. Der gehörig weissgeglühte Rückstand wog 4,498 Gr. Diess giebt für 100 Theile Platinharz 42,85 Th. weissgeglühten Rückstandes.

Von diesem wurden 1,198 Gr. in einem Platintiegel durch anhaltende Erhitzung in der Luft endlich vollständig verbrannt. Das Gewicht des dabei erhaltenen Platins war 0,5465, was für 100 Th. Platinkohle (so will ich jenen Rückstand nennen) giebt:

Platin 45,618

und natürlich für Kohlenstoff . . . 54,382.

$$\text{Nun ist } \frac{45,618}{1233,26} = 0,03699$$

$$\text{und } \frac{54,382}{76,437} = 0,71146$$

$$\text{und endlich } \frac{0,71146}{0,03699} = 19,234.$$

Ein anderer Versuch derselben Art gab ein damit gut übereinstimmendes Resultat. Ich bin ziemlich gewiss, dass dieses Resultat so genau ist, wie es ein Versuch dieser Art gestattet. Da es aber ein Gemisch von mehreren Stoffen betrifft,

[illegible] In diesem Theil [illegible] einen Punct [illegible] gefä[illegible] [illegible] Abs[illegible] [illegible]

[illegible] Lösung [illegible] gen. [illegible] Herz [illegible]

[illegible] eines P[illegible] [illegible] Ewi[illegible] [illegible] Ja aber eine andere [illegible] diesen Gegenstand [illegible] selbst [illegible] nicht [illegible]

XXX.

Ueber die Verfälschung der fetten Oele.

Von

WILHELM DAVIDSON

zu Glasgow.

Mitgetheilt von der *Society of Arts of Scotland.*

(*The Edinb. new Phil. Journ. Januar—April 1840. S. 250.*)

Die Verfälschung der fetten Oele kommt sehr häufig vor und verursacht in vielen unserer Manufacturen bedeutenden Schaden; aber die Entdeckung des Betruges kann blos in einigen Fällen mit Gewissheit gemacht werden, und in den meisten Fällen ist eine Untersuchung ihrer äussern Eigenschaften das einzige Mittel, welches wir besitzen, um eine richtige Meinung zu fassen. Die unvollkommene Natur unserer Kenntniss von diesem Gegenstande lässt sich theils aus der grossen Aehnlichkeit der verschiedenen Gattungen der fetten Oele hinsichtlich ihrer chemischen Charaktere, theils aus der Schwierigkeit erklären, sich unverfälschte Exemplare zu verschaffen. Es ist daher von Wichtigkeit, dass Versuche über diesen Gegenstand bekannt gemacht werden; denn, so wenig Wichtigkeit sie auch bei der Feststellung genauer Regeln zur Entdeckung der sehr zahlreichen Verfälschungen haben mögen, so können sie doch zu ihrer endlichen Verbesserung einigermaassen beitragen. Vor Angabe der angestellten Versuche werde ich die wichtigsten Thatsachen erwähnen, welche darüber aufgestellt worden sind.

Im Jahre 1819 gab Poutet eine Abhandlung über die Verfälschung des Olivenöles heraus*). Er giebt an, dass das saure salpetersaure Quecksilberoxyd das Olivenöl völlig fest mache, die Oele aller Oelkörner dagegen flüssig lasse und rothgelb färbe. Er lehrt das saure salpetersaure Quecksilberoxyd durch Auflösen von 6 Theilen Quecksilber in $7\frac{1}{2}$ Salpetersäure von 1,350 spec. Gew. bereiten. 2 Drachmen dieser Auflösung sollen in einem Fläschchen mit 3 Unzen Olivenöl gemischt, und die Mischung soll eine oder zwei Stunden lang alle zehn Minuten geschüttelt werden. In mehreren Stunden, je nach der

*) *Annales de Chimie et de Physique, Bd. XII,* und *Journ. de Pharmacie, August 1819.*

Jahreszeit, gerinnt es zu einer gelblich-weissen Masse, u
nen vierundzwanzig Stunden ist es ganz fest und noch w
Wenn Olivenöl mit Oel von irgend einer Oelfrucht ver
ist, so wird es nicht ganz fest, sondern ein Theil bleib
sig, hat eine gelblich-rothe oder rothbraune Farbe, u
Menge desselben giebt die Menge des beigemischten Oe
Seitdem hat Boudet gezeigt, dass Castoröl, so wie Lesc
dass Mandelöl durch saures salpetersaures Silberoxyd fes
de. Die Anwesenheit von Castoröl kann jedoch dur
anderes Verfahren bestimmt werden, welches von Pl
und Rose zugleich entdeckt wurde, nämlich durch sein
löslichkeit in Alkohol von 0,817 spec. Gew. in allen V
nissen.

Rousseau hat auch ein Verfahren angegeben, u
Reinheit von Olivenöl aufzufinden, welches sich auf die
schaft des Olivenöls gründet, ein besserer Nichtleiter der
tricität als andere vegetabilische Oele zu sein. Er hat g
dass sein Leitungsvermögen 675 Mal geringer sei als
gend eines andern Pflanzenöles. Es muss aber erwähnt w
dass das Stearin von Thierfett dieselbe Eigenschaft
Felix Boudet gab im Jahre 1832 eine Abhandlung
worin gezeigt wurde, dass das Festwerden der Oele durc
res salpetersaures Silberoxyd von der darin vorkomm
salpetrigen Säure herrühre, und fand, dass ein Theil
Agens hinreicht, um 200 Theile Olivenöl in einen festen
per[illegible] umzuwandeln. Er bereitete die salpetrige Säure dur
Schmelzen des salpetersauren Bleioxydes, und wegen ihrer F
tigkeit setzte er drei Theile Salpetersäure von 1,350 spec
zu, um sie weniger flüchtig zu machen. Er fand auch,
folgende Oele durch salpetrige Säure fest werden: d
süsser und bittrer Mandeln, das Oel der Haselnüsse, d
von *Anacardium occidentale*, Castoröl und das Oe
Brassica campestris. Boudet ist der Meinung, das
trocknenden Oele von den nicht trocknenden durch
trige Säure unterschieden werden können; denn mit Aus
von Castoröl widerstehen die trocknenden Oele ihrer Wi

---

*) S. Erdmann's Journal für ökonomische und technisch
mie XVI. 313.

ährend die nicht trocknenden durch dieselbe fest werden. Er rechnet das Verhältniss der Verfälschung nach der Verzögeng der Erstarrung. So bemerkte er bei Vermischung von 1 an salpetriger Säure mit 100 Gr. Olivenöl, dass das Festerden durch $\frac{1}{100}$ Mohnöl vierzig Minuten, neunzig Minuten rch $\frac{1}{10}$ und weit längere Zeit durch $\frac{1}{10}$ Mohnöl verzögert rde.

Er empfiehlt, da es schwierig ist, die Oele immer in diee Temperatur zu versetzen, und wenn genaue Resultate erdert werden, reines Olivenöl mit diesem Reagens zugleich probiren, und selbst Gemenge von demselben mit Mohnöl, als Vergleichung zu dienen.

Ich habe die meisten von **Poutet's** Versuchen wiederholt, d fand, dass das saure salpetersaure Quecksilberoxyd eine e praktische Probe zur Erkennung der Verfälschung von ivenöl mit Mohnöl und Leinöl darbiete, dass sie aber nicht als zuverlässig hinsichtlich der Verfälschung des Olivenöles mit m gemeinen käuflichen Rapsöl betrachtet werden kann. Ich nd, dass Rapsöl durch saures salpetersaures Silberoxyd in wei oder drei Tagen die Consistenz von dickem Honig und ne dunkelorangebraune Farbe erhält, und **Felix Boudet** giebt n, dass das Oel der *Brassica campestris* durch die salpetrige Säure st wird. Um jedoch die Wirkung einer geringen Verfälchung zu erkennen, wurde folgender Versuch angestellt. 10 Gr. Rapsöl wurden mit 90 Gr. levantischem Olivenöl gemengt d nachher mit $\frac{1}{12}$ von dem sauren salpetersauren Quecksilberroxyde behandelt. Das Ganze wurde in sieben Stunden fest, atte aber eine weit weichere Consistenz, als auf dieselbe Weise behandeltes reines Olivenöl. Ich behandelte viele Varietäten von Olivenöl mit dem sauren salpetersauren Quecksilberoxyd und fand, dass die Consistenz im Allgemeinen fast die von starkem *Unguentum citrinum* ist, fand aber niemals eine von ihnen so weich wie die mit dem Rapsöle verfälschte Menge. Aber auf diesen Unterschied in der Consistenz sollte man sich nicht verlassen, wenn man nicht zu gleicher Zeit zur Vergleichung einen Versuch mit reinem Olivenöl angestellt hat. Obgleich sowohl Mandel- als Castoröl durch saures salpetersaures Silberoxyd fest werden, so ist es doch wegen ihres höheren Preises nicht sehr wahrscheinlich, dass sie zur Verfälschung

von Olivenöl angewendet werden. Das Aussehen des Mandelöles, wenn es durch saures salpetersaures Quecksilberoxyd fest geworden ist, hat viel Aehnlichkeit mit dem durch dasselbe Reagens behandelten Olivenöle, ist aber von viel weicherer Consistenz. Mandelöl wird auch häufig verfälscht, und ich fand, dass das saure salpetersaure Quecksilberoxyd zur Entdeckung der Anwesenheit fremder Oele in demselben angewendet werden kann. 10 Procent Rapsöl, zu Mandelöl zugesetzt, verhindern das vollständige Erstarren, und ein geringer Theil von brauner Farbe bleibt flüssig und steht obenauf. 20 Proc. Mohnöl, zu Mandelöl gesetzt, verhindern das Festwerden fast ganz, indem der grössere Theil flüssig bleibt und eine braune Farbe besitzt.

Castoröl wird durch das saure salpetersaure Quecksilberoxyd sehr langsam fest, indem es zum vollständigen Erstarren zwei oder drei Tage erfordert; aber binnen acht oder zehn Tagen wird es so hart wie auf dieselbe Weise behandeltes reines Olivenöl und hat einen eigenthümlichen Geruch. Da weder Poutet noch Felix Boudet Untersuchungen hinsichtlich der Wirkung des sauren salpetersauren Quecksilberoxydes oder der salpetrigen Säure auf Fischthrane angestellt haben, so nahm ich die folgenden sowohl als die vorhergehenden im Juli und August 1834 vor.

Delphinthran von blasser citronengelber Farbe, der fast einen so geringen Fischgeruch wie Wallrathöl besass. 120 Gr. dieses Thranes wurden mit 10 Gr. saurem salpetersauren Quecksilberoxyd in einem Fläschchen von einer halben Unze gemischt und häufig geschüttelt, nach Poutet's Verfahren. In einigen Minuten nahm er eine milchweisse Farbe an, wurde binnen drei Stunden fest und war binnen 24 Stunden so fest und hatte beinahe dieselbe Farbe wie auf dieselbe Weise behandeltes reines Olivenöl.

10 Procent Rapsöl zum Delphinthrane gesetzt und mit saurem salpetersauren Quecksilberoxyd behandelt, machten ihn weicher und gaben ihm mehr eine Orangefärbung. Das Ansehen ist aber nicht bestimmt genug, um als Probe von einigem Nutzen zu sein, ohne zum Vergleiche einen Versuch mit reinem Delphinthrane anzustellen.

Wallfischthran kann jedoch mit mehr Gewissheit entdeckt

werden. Ich fand, dass 10 Procent Wallfischthran, mit Delphinthran gemischt, das völlige Erstarren hindern, dass ein Theil des Thranes flüssig bleibt, und dass der Rest weicher und brauner ist, als auf dieselbe Weise behandelter reiner Delphinthran.

Wallrathöl nimmt binnen ein oder zwei Tagen die Consistenz von dickem Honig beim Zusetzen von saurem salpetersauren Quecksilberoxyd an und erhält eine Orangefarbe, wenn das Oel blass ist. Hat es aber eine dunkle Farbe, so wird es bräunlich.

20 Gr. Rapsöl wurden mit 80 Gr. Wallrathöl von blasser Farbe gemischt und mit $\frac{1}{12}$ saurem salpetersauren Quecksilberoxyd behandelt. Es erstarrte nicht völlig, indem ein sehr kleiner Theil flüssig blieb, während das Ganze eine dunkelrothbraune Farbe annahm. Das Wallrathöl wird sehr häufig zum Einschmieren der Maschinen gebraucht und erzeugt bei seiner Verfälschung mit Rapsöl, was ausserordentlich häufig geschieht, sehr nachtheilige Folgen. Es ist daher von hoher praktischer Wichtigkeit, diese Verfälschung zu entdecken. Aber das saure salpetersaure Quecksilberoxyd kann nicht als hinlänglich genau in seinen Anzeichen betrachtet werden.

Wallfischthran, Stockfischthran und blasser Robbenthran. Diese Thrane wurden jeder besonders in Fläschchen von einer halben Unze mit $\frac{1}{12}$ saurem salpetersauren Quecksilberoxyd behandelt, und es ergab sich, dass es auf alle diese Thrane eine sehr ähnliche Wirkung äusserte, dass es nämlich das Erstarren eines kleinen Theiles Thran bewirkt, welcher eine schmuzige Orangefarbe erhält und in dem Fläschchen zu Boden fällt, während der Ueberrest seine flüssige Beschaffenheit beibehält und eine dunkelbraunrothe Farbe annimmt. Diese letzteren Versuche wurden ursprünglich vor mehreren Jahren vorgenommen, in der Absicht, Anzeichen zur Entdeckung der Verfälschung dieser Thrane mit Leinöl aufzufinden, welche damals zu Glasgow in grosser Ausdehnung betrieben wurde, wodurch diese bei der Seifenbereitung bedeutend an Güte verloren. Ich fand jedoch, dass das saure salpetersaure Quecksilberoxyd auch nicht das geringste Anzeichen gab; denn seine Wirkung auf Leinöl hat mit der auf die erwähnten Fischthrane grosse Aehnlichkeit.

[illegible] Atten 0

[illegible] gestellt, un
[illegible] ählichen
[illegible] 1845 spec.
[illegible] Fleschche
[illegible] Mittelt.
[illegible] ab und
[illegible] an.
[illegible] hen v
[illegible] aus de
[illegible] Var
[illegible] und S
[illegible] Wahrsch
[illegible] von
[illegible] Farb
[illegible]
[illegible]
[illegible] zwei
[illegible] Wal
[illegible]
[illegible]
[illegible] H
[illegible] Fisch
[illegible] V
[illegible]
[illegible]
[illegible]

[illegible]
[illegible]

[illegible] Ma

anz unwirksam zu machen. Die vorgeschlagene Probe, welche los auf Leinöl, als Mittel zur Verfälschung, angewendet wird, st Alkohol von 0,815 spec. Gew. Dieser nimmt nach Dr. Davidson beim Schütteln mit diesem Oele eine gelblichgrüne Farbe an. Ich fand, dass diess wirklich der Fall ist und dass, wie es angegeben wird, der Alkohol sich nicht färbt, wenn er mit andern Oelen, wie Robbenthran, Wallfischthran u. s. w. geschüttelt wird, dass $\frac{1}{10}$ Leinöl, mit den andern gemischt, dem Alkohol die gelbliche Farbe giebt, so dass wir die Probe als ein Anzeichen von der Anwesenheit des Leinöles, selbst wenn es in geringer Menge vorhanden ist, betrachten können. Ob es gleich aber unter gewissen Umständen als eine Probe dient, können wir doch kein Vertrauen in dasselbe setzen; denn wenn das Oel zuvor mit ein wenig Chlorkalk gemengt wird, wie diess Dr. Davidson bei Entfärbung des Palmöles empfiehlt, so nimmt, obgleich die Farbe nicht zerstört wird, doch der Alkohol keine Färbung an. Wurde auf diese Weise mit Chlorkalk behandeltes Oel im Verhältniss von $\frac{1}{4}$ und $\frac{1}{3}$ mit andern Oelen vermischt, so färbte die Mischung den Alkohol nicht, und das Oel selbst ertheilte beim Schütteln mit Alkohol ihm keine Farbe. Obgleich wir nun, wenn beim Schütteln eines Oeles mit Alkohol letzterer eine gelblich-grüne Farbe annimmt, schliessen können, dass es verfälscht ist, so ist doch diess keineswegs ein sicherer Beweis, dass keine Verfälschung stattfindet, wenn der Alkohol sich nicht färbt.

A. Fyfe.

XXXI.

Ueber die beste Methode Gas zur Erzeugung von Hitze zu verbrennen.

Von

JOHN ROBISON.

(*The Edinb. new Phil. Journ. Januar — April 1840. S. 291.*)

Wenn Kohlenwasserstoffgas zur Erzeugung von Hitze gebraucht wird, so verlangt man selten, dass es zugleich auch zum Leuchten diene. Die Verbrennung lässt sich daher auf irgend eine angemessene Weise leiten, ohne dass man sucht

die Leuchtkraft zu benutzen. Es scheint, dass ich mit verstorbenen Dr. Duncan ungefähr um dieselbe Zeit au Idee gekommen bin, dass, wenn man einen mit atmosphäris Luft gemengten Gasstrom durch eine weite verticale R streichen lässt, deren oberes Ende mit einem feinen Draht bedeckt ist, und das Gemenge, so wie es durch die Zwisc räume desselben entweicht, anzündet, diese Vorrichtung al angemessener Ofen zum Gebrauche in Küchen angewendet den könne. Dr. Duncan gebrauchte einen kleinen nach di Principe gefertigten Apparat zu pharmaceutischen Operatione seinem Auditorium, und ich hatte in meiner Küche eine grosser Oefen errichtet, welche den Gebrauch von französis Holzkohlenöfen bei verschiedenen Verrichtungen in der K entbehrlich machen sollten. In beiden Fällen gelang es kommen, und dasselbe Princip ist mit Vortheil bei einer M verschiedener Arbeiten in den Gewerben seitdem angenon worden, wo diese saubere und reinliche Art der Anwendung Wärme sie zu einer schätzbaren Einrichtung für die Werk gemacht hat. Die Gestalt des Apparates kann je nach Zwecke abgeändert werden. Das Wesentliche ist nur, ein Strom des mit Luft gemischten Gases durch das Draht steigt und das Verhältniss des Gases zur atmosphärischen niemals so gross ist, dass die Flamme gelb wird. Bei di Vorsicht ist die Verbrennung des Kohlenwasserstoffgases kommen, und es setzt sich kein Russ an kalte Körper ab, we über die Flamme gestellt werden. Die gehörige Menge Gases wird leicht durch den an jeder Feuerung angebrac Hahn regulirt.

Zum gewöhnlichen Gebrauche in Küchen können die linder dreissig Zoll lang sein und drei bis vier Zoll im Dur messer haben, und das Drahtnetz für das obere Ende der linder muss ungefähr dreissig Drahtstäbe auf den Zoll ent ten. Das zur Sicherheitslampe verfertigte Drahtnetz passt dazu.

Wenn durch zufällige Beschädigung oder langen Gebra das Drahtnetz ein Loch erhalten hat, so kann man es n länger gebrauchen, da in diesem Falle die Flamme d das Loch hindurch schlägt und mit dem Strome am un Theile des Cylinders in Verbindung tritt, welcher wie ein

ähnliches Gaslicht brennen und wie dieses die Oberfläche gend eines ihm ausgesetzten kalten Körpers schwärzen würde. ird das Drahtnetz nicht gewaltsam zerrissen, so hält es Monate lang aus, wenn es auch täglich gebraucht wird. Wird oben mit einer Schicht von grobem Sande oder zerstossenem ksteine bedeckt, so verrichtet es eine bedeutende Zeit seine nste.

Wenn stärkere Hitze erfordert wird, als sich durch Vernnen der gemengten Gase ohne weitere Hülfsmittel erreichen st, so kann man zu Löthrohren von verschiedener Form seine flucht nehmen, und soll eine solche Flamme von grossem fange angewendet werden, so kann der Strom atmosphärischer Luft durch einen doppelten Blasebalg zugeführt werden. n sehr wirksamer Apparat nach diesem Principe ist in dem boratorium von Dr. D. B. Reid zu sehen.

Es ist zu bedauern, dass solche Anwendungen von Gas cht allgemeiner bekannt und in die Werkstätten eingeführt sind, es zahlreiche Operationen in den Gewerben giebt, bei denen dem Arbeiter Erleichterungen gewähren, die er sich kaum ch ein anderes Mittel verschaffen kann. So zum Beispiel ist beim Härten von Stahlinstrumenten bekannt, dass ein Stück änzender Stahl beim Erhitzen in einer Schmiede oder Muffel zum Rothglühen der Oxydation unterworfen ist, und dass ch dem Härten eine schwarze Haut zurückbleibt, welche sich hwierig entfernen lässt, ohne das Stahlinstrument zu beschägen, wie z. B. bei einem Schraubenbohrer, während, wenn sselbe Stahlstück in einer Flamme gemischter Gase erhitzt ird, wo kein freier Sauerstoff vorhanden ist, um seine Oberäche anzugreifen, es bis zum Rothglühen gebracht und dabei halten werden kann, ohne dass die feinste Schneide etwas bei leidet. Es verliert blos seine Farbe, aber nicht viel von inem Glanze. Der Handwerker hat auch den Vortheil, das Stück während des Erhitzens genau betrachten zu können, so wie er es aus der Flamme den Augenblick herausnehmen kann, wo es die gehörige Farbe erhalten hat, was beim Härten von stählernen Schneideinstrumenten von grosser Wichtigkeit ist.

Es sind viele Versuche gemacht worden, Kohlenwasserstoffgas und Wasserstoffgas zur Erwärmung von Gebäuden anzuwenden, und man hat zu diesem Zwecke Oefen von verschie-

denen Formen in der Meinung, wie es scheint, vorgeschlag dass, wenn man die Flamme des Gases an metallische Körp schlagen lässt, diese einen höheren Grad von Wärme der u gebenden atmosphärischen Luft mittheilen würden. Nach e wenig Ueberlegung wird sich aber ergeben, dass, obgleich d Vertheilung der Hitze durch solche Mittel modificirt wird, kei Zunahme der Hitzkraft stattfinden kann, und dass, wenn ei bestimmte Menge Gas völlig verbrannt wird, die im Zimm entwickelte Wärme dieselbe sein muss, mag die Flam als Licht gebraucht worden sein, oder mag man sie an Meta platten oder zusammengesetzte Apparate haben schlagen lass In allen Fällen, wo die Producte der Verbrennung mit der Lu des Zimmers sich vermischen, ohne dass eine Einrichtung g troffen wird, sie durch Lüftung abzuführen, müssen die Wi kungen solcher Operationen für die Gesundheit mehr oder w niger verderblich sein, je nach dem Verhältnisse, in dem die Producte zu der Luftmenge, mit der sie sich vermischen, st hen. Ueberhaupt kann man annehmen, dass diese Art Zimm zu heizen die theuerste, die am Wenigsten wirksame, und, m Ausnahme von **Joyce's** Holzkohlenofen, die ungesundeste i die man wählen kann.

XXXII.

Ueber die beste Methode Gas zum Zwecke d Erleuchtung zu verbrennen.

Von

JOHN ROBISON.

(The Edinb. new Phil. Journ. Januar — April 1840. S. 293.)

Die theoretischen Principien, nach denen Kohlenwassersto gas auf das Vortheilhafteste zur häuslichen Erleuchtung g braucht werden kann, sind von dem verstorbenen Dr. **Turn** und von Dr. **Christison**, so wie von andern Chemikern, so g dargelegt worden, dass es ganz überflüssig sein würde, in di ser Abhandlung darauf einzugehen. Der Zweck dieser Ab handlung ist, den Arbeitern eine Anleitung zu geben zur rich tigen Construction und Leitung von Gasanlagen, und zuglei die Consumenten in den Stand zu setzen, von der möglich geringen Menge Gas die erforderliche Menge Licht zu erha

n, und zwar mit dem möglichst geringen Nachtheile, der
n den Producten der Verbrennung entsteht.

Man ist allgemein der Meinung, dass, je ungehinderter der
uftstrom zu einem Argand'schen Brenner zugelassen wird,
sto besser das Licht sei. Daher werden die gewöhnlichen
renner und Glascylinder nach dieser Ansicht gemacht. Nichts
ann jedoch unrichtiger sein und zu einem unvortheilhafteren
esultate führen, als eine solche Vorrichtung. Einige Aufmerk-
mkeit auf das, was stattfindet, zeigt, *dass blos eine gewisse
Menge von Luft zur vortheilhaften Verbrennung einer be-
immten Menge Gas erforderlich ist.* Lässt man mehr Luft,
s erforderlich ist, in den Cylinder aufsteigen, so vermindert
ch der Umfang der Flamme und die Menge des Lichtes nimmt
b. Wenn andrerseits weniger Luft, als nöthig ist, zugelassen
ird, so verlängert sich die Oberfläche der Flamme, sie wird
ber dunkel und die Menge des Lichtes nimmt ab, weil Theil-
hen von unverbranntem Kohlenstoff entweichen. Ein einfacher
ersuch bestätigt diess. Wenn die Flamme eines gewöhnlichen
rgand'schen Brenners durch theilweises Verschliessen des
ahns bis ungefähr auf einen halben Zoll verkleinert wird,
o wird das Licht blass und blau, weil der Zutritt der Luft
ür die geringe Menge ausströmenden Gases zu gross ist. Wird
er Luftzutritt theilweise verhindert, indem man unter den Bren-
er und Cylinder ein Tuch bringt, so nimmt der Umfang der
lamme und die Menge des ausströmenden Lichtes zu, bis sie
en höchsten Grad erreicht, worauf, wenn bei weiterem Ver-
chliessen der Luftzutritt unter das zum Verbrennen des Koh-
enstoffes nöthige Maass reducirt wird, das Licht sich wieder
ermindert.

Es erhellt daher, dass die verhältnissmässige Grösse und
Gestalt der Brenner so wie der Durchmesser und die Höhe der
Cylinder keineswegs gleichgültig sind, dass man also ei-
nen grossen Vortheil erlangen kann, wenn man ihnen solche
Formen und Verhältnisse giebt, *welche die Entwickelung
des Maximums von Licht, welches das Gas geben kann,
sichern.*

Man kann als eine allgemeine Regel betrachten, dass bei
allen Brennern, mögen sie gut oder schlecht gemacht sein,
die grösste Menge Licht im Verhältniss zu dem verwendeten

Gase immer erhalten wird, wenn man die Flamme so
macht, als es ohne Rauch geschehen kann. Um diess z
weisen, kann man folgenden Versuch anstellen. Man l
dann drei oder vier Brenner von derselben Grösse und äh
Cylinder, die ihr Gas durch einen Gasmesser (durch w
die Menge, welche man braucht, gemessen werden kan
halten. Man macht bei einem dieser Brenner die Flam
gross, als es ohne Rauch möglich ist, und bemerk
Menge des in einer Stunde verwendeten Gases genau a
Gasmesser. Werden nun die andern zwei oder
Brenner angezündet und ihre Flammen so geleitet, das
vereinigte Leuchtkraft gerade so gross ist wie die Flamm
ersten Brenners, so wird man finden, dass die Gascons
viel grösser ist, als bei dem gleichen Lichte eines ei
Brenners. Der erste Brenner, welcher so viel Licht gi
die zwei andern, consumirt nur zwei Drittel so viel Ga
diese, oder, wenn man ihn mit drei andern, w
zusammen eine gleiche Menge Licht geben, vergleicht, s
trägt seine Consumtion kaum mehr als die Hälfte dessen
die drei verzehren. Daraus folgt, dass, wenn ein ge
Grad von Licht erfordert wird, ein solcher Brenner geb
werden muss, welcher eben dieses Licht und nicht mehr
kann, und dass es eine schlechte Oekonomie ist, einen grö
Brenner mit einer Flamme zu gebrauchen, die nicht ihr
hörige Grösse hat. Diese Regel gilt bei jeder Anzah
Brennern und ist gleich wahr, mögen sie schlecht od
gemacht sein.

Dieselbe Regel lässt sich auf die einzelnen Gasströ
nes Argand'schen Brenners anwenden, und wenn diese Gas
ungleiche Höhe haben, in Folge von schlechtem Bohre
Oeffnungen, oder weil dieselben nicht gereinigt wurden,
die Folge davon, dass, wenn die Flamme bis zu der Höh
stiegen ist, wo der Gasstrom aus dem weitesten Loche di
theilhafteste Höhe erreicht, die Gasströme aus den vers
Löchern das Gas unvortheilhaft verbrennen. Diess wird
oder weniger, je nach den Umständen, der Fall sein,
Nachtheil ist aber grösser, als man gewöhnlich annimmt.

Die von Dr. Turner und Dr. Christison angestellten
suche zeigen, dass weit kleinere Cylinder als die, welch

wöhnlich gebraucht werden, erforderlich sind, um das Gas auf das Vortheilhafteste zu verbrennen. Unglücklicher Weise sind die der Ersparung in einer Hinsicht günstigsten Dimensionen nicht so günstig in andrer Hinsicht, und wenn die Glascylinder einen Durchmesser haben, der klein genug ist, um das Maximum der Leuchtkraft zu geben, so werden sie entweder von der Hitze erweicht, oder sie zerspringen, wenn sich die Flammen nicht genau in ihren Mittelpuncten befinden. Man muss daher einen Mittelweg einschlagen und dadurch die beiden Uebel entfernen. Geschieht diess mit Einsicht, so können die Brenner bedeutend verbessert werden, man kann ein schöneres und stetigeres Licht für geringere Kosten erhalten, und die Hitze, so wie die Ausströmungen der Gasflamme vermindern.

Zu praktischen Zwecken will ich daher folgende Anweisungen geben:

Welchen Durchmesser man dem Brenner auch immer giebt, so darf der Glascylinder höchstens um einen halben Zoll grösser sein. Hat der Brenner weniger als drei Viertelzoll im Durchmesser, so darf der Durchmesser des Cylinders nicht über ¼ Zoll im Lichten betragen. In jedem Fall aber darf seine Höhe nicht mehr als vier Zoll über die Mündung des Brenners betragen.

Derjenige Zwischenraum, welcher auf diese Weise zwischen der Flamme und dem Glase gestattet ist, macht es nothwendig, dass die als Stütze dienende Gallerie genau gearbeitet ist, damit der Cylinder senkrecht und ganz concentrisch mit der Flamme steht. Die Arbeiter widmen diesem wichtigen Puncte selten hinreichende Aufmerksamkeit, und ein grosser Theil der durch Zerspringen der Cylinder entstehenden Unkosten rührt von Mängeln dieser Art her.

Bei der gewöhnlichen Einrichtung wird die Gallerie auf den Brenner gesetzt, auf den sie selten genau passt. Das Glas passt gleichfalls selten ganz genau auf die Gallerie, und aus diesen beiden Ursachen steht der Cylinder oft so weit vom Mittelpuncte ab, oder so wenig senkrecht, dass man der Flamme nicht die hinreichende Grösse geben kann, ohne den Cylinder zu zersprengen. Diese Gefahr kann durch eine kleine Veränderung in der Einrichtung des Brenners und der Gallerie bedeutend vermindert werden. Statt die Gallerie an dem Brenner

aufzuhängen, sollte sie unter demselben angebracht und durch Anschrauben an denselben befestigt werden. In diesem Falle ist es nöthig, der Gallerie einen grössern Durchmesser zu geben, da die Luft sowohl nach dem innern als äussern Theile der Flamme durch ihre Spalten dringen muss. Auch sollten die Brenner konisch und nicht cylindrisch sein. Diess ist aber nicht so wichtig, als die Durchbohrung derselben mit sehr vielen Löchern, zum Wenigsten doppelt so vielen, als gewöhnlich, da es besser ist, wenn sie enger sind, indem der Verbrauch des Gases durch den Hahn regulirt wird.

Beim Verfertigen der Gallerien muss grosse Aufmerksamkeit darauf verwendet werden, dass bei ihnen die Spalte und der Sitz für das Glas genau concentrisch mit dem Loche sind, durch welches die Schraube, auf der der Brenner befestigt ist, geht. Die Arbeiter müssen einen massiven hölzernen Pflock von der Grösse der Glascylinder haben und die Gallerien auf demselben festhalten, um die Oeffnung zu bohren, durch welche die Schraube gehen soll. Die äussern und innern Flächen dieses Loches müssen zugleich die gehörige Richtung erhalten, da, wenn diess mit gehöriger Sorgfalt geschieht, der Glascylinder, der Brenner und die Gallerie alle die gehörige Lage gegen dieselbe Achse erhalten, wenn sie zusammengesetzt und angeschraubt werden. Wird dieser Theil der Arbeit gut gemacht, so leistet selbst ein nur leidlicher Brenner seine guten Dienste; geschieht diess aber nicht, so wird selbst der beste Brenner mangelhaft sein und der Glascylinder leicht zerspringen.

Die hier empfohlene Anordnung des Brenners und der Gallerie verträgt sich recht wohl mit dem Gebrauche von glatten Glascylindern, besser bleiben aber immer die Cylinder von sogenannter französischer Form, das heisst die, welche bei den gewöhnlichen Argand'schen Oellampen gebraucht werden. Die Weite ihrer Mündungen giebt ihnen einen festen Sitz in der Gallerie, und wenn die Länge der Glocke oder des weiten Theiles des Cylinders von der Art ist, dass der Hals sich in gleicher Höhe mit der Mündung des Brenners befindet, und der obere Theil des Cylinders vier bis vier und einen halben Zoll lang ist, so wird man alsdann ein günstiges Resultat erhalten. Es ist vortheilhaft, den untern Theil oder die Glocke des Cylinders

verdunkeln, da das Brennrohr dadurch versteckt ist, und Flamme von einem dicken Wachslichte aufzusteigen scheint. n sollte keine Milchglasglocken brauchen, da ausser dem, dass einen beträchtlichen Theil des Lichtes verschlucken, sie ch verhindern zu beobachten, ob die Brenner und Cylin- r in guter Ordnung sind und ihre Dienste gehörig leisten.

Ziemlich allgemein glaubt man, dass das russige Aussehen r Decken durch die Unreinheit des Gases verursacht werde, ährend in diesem Falle kein Zusammenhang zwischen der Ab- zung von Russ und der Qualität des Gases stattfinden kann. s Uebel entsteht entweder in dem Falle, wenn die Flamme gross ist, dass einige ihrer zackigen Puncte dampfen, oder ufiger noch aus einem nachlässigen Verfahren beim Anzün- n. Wird beim Anzünden der Gaslampen der Hahn plötzlich öffnet, und lässt man einen Strom Gas entweichen, ehe das ündhölzchen nahe gebracht worden ist, so erfolgt ein starkes erpuffen beim Anzünden jedes Brenners, und eine Wolke von hwarzem Rauch steigt nach der Decke auf. Diess wiederholt ch in vielen Häusern und Läden täglich, wovon die unver- idliche Folge die Schwärzung der Decke ist. In einigen üsern werden die Glascylinder jeden Tag abgenommen und einigt, und ehe man sie wieder aufsetzt, wird das Zünd- zchen an die Mündung des Brenners gebracht und der hn behutsam geöffnet, so dass nicht mehr Gas entweicht, als reichend ist, um eine ringförmige blaue Flamme zu machen, rauf die Gläser wieder gerade aufgesetzt und die Hähne gsam gedreht werden, bis die Flammen drei Zoll hoch ste- . Geschieht diess, so werden wenig Cylinder zerbrechen, die Decken werden in mehreren Jahren nicht schwarz rden.

Häufig bringt man die Hähne an Stellen an, wo es schwie- ist zu ihnen zu gelangen, und macht die Schlüssel der- ben so klein, dass, wenn sie auch nur ein wenig streng ge- n, es nicht leicht ist, sie allmählig umzudrehen. Wenn da- r einige Gewalt angewendet wird, so drehen sie sich sprung- eise, und die Flamme wird zuweilen zu gross oder löscht, att etwas kleiner zu werden, ganz aus. Um diesem Uebel- tande abzuhelfen, müssen die Hähne so angebracht werden, dass man, indem man auf dem Fussboden steht, zu ihnen leicht

kommen kann, und ihre Hebel so lang gemacht werden, da
ihre Bewegung leicht regulirt werden kann. Die Hähne u
Hebel lassen sich auf diese Weise sehr gut als Zierathen d
Lampen benutzen.

Da der Argand'sche Brenner der vollkommenste und spa
samste ist, den man anwenden kann, ausgenommen da, wo klei
Mengen von Licht erforderlich sind, so ist es unnöthig, etw
von den Fledermausflügeln und andern Brennern zu sagen. D
einzige Vorsichtsmaassregel bei ihrem Gebrauche ist die, da
man die Flamme nicht so gross macht, dass sie raucht, u
dass man niemals zwei oder mehr kleine Flammen gebrauch
wenn derselbe Grad von Licht von einer Flamme erhalten we
den kann, welche ihre wirksamste Höhe erreicht hat.

Eine Methode, Argand'sche Brenner mit einem Strome e
hitzter Luft zu versehen, ist kürzlich in Paris vorgeschlag
worden und hat in London vielen Beifall gefunden. Diess wi
dadurch bewirkt, dass er mit einem äussern Cylinder von etw
grösserem Durchmesser, als der innere ist, versehen wird. Di
ser äussere Cylinder reicht noch bis unter den Brenner her
und wird unten durch eine Metallplatte verschlossen. Die Lu
zur Unterhaltung der Flamme geht zwischen dem äussern u
innern Cylinder nieder, wobei sie erhitzt wird, tritt da
in den innern Cylinder und die mittlere Oeffnung des Brenne
ein und unterhält, indem sie aufwärts steigt, das Verbrenn
des Gases auf die gewöhnliche Weise. Es ist nicht zu zwe
feln, dass bei dieser Anordnung eine beträchtliche Verbess
rung in Fällen gemacht werden kann, wo schlecht gemach
Brenner mit weiten und grossen Cylindern angewendet werde
Wenn aber der Versuch mit Brennern und Cylindern gemac
wird, die das oben angegebene Verhältniss haben, so erh
man dadurch keinen Vortheil, und es ergiebt sich, dass d
höchste Wirkung durch einen einfachen Apparat erlangt wi

Ehe ich die Brenner verlasse, will ich meine Aufmerksa
keit noch auf eine häufige Ursache des Misslingens bei ihr
Verfertigung richten. Ein Argand'scher Brenner ist dann vo
kommen, wenn die von ihm aufsteigende Flamme als eine zusa
menhängende cylindrische Fläche erscheint, deren oberer Ra
glatt ist und keine gabelförmigen Puncte darbietet. Diess läs
sich zuweilen sehr schwer erreichen, wie sorgfältig auch ih

r die Gaslöcher abgemessen werden. Diese Unregel-
issigkeit hat zwei Ursachen; eine besteht darin, dass, wenn
r dabei gebrauchte Bohrer stumpf ist, ein wenig Metall durch
nselben beim Stossen durch die Platte, in welche die Gaslöcher
bohrt werden, seitwärts getrieben wird. Dieses Metall hängt
ch an die Ränder des Loches an, hindert den Durchgang
s Gases und macht, da es in seinen Wirkungen ungleich ist,
e Flamme zackig. Die andere Ursache ist die, dass das In-
re des Brenners selten richtig gedreht ist und dass der Rand,
f dem die durchbohrte Scheibe ruht, nicht ringsum von glei-
er Breite und zuweilen an manchen Stellen so dick ist, dass
r Bohrer beim Durchgehen durch die Scheibe auf denselben
össt. Diess hindert gleichfalls das Ausströmen des Gases. Um
ese Ursachen der Unregelmässigkeit zu vermeiden, sind fol-
nde Vorsichtsmaassregeln wesentlich. Wenn die Auflage für
e Scheibe ausgedreht ist, muss der inwendige Raum zwischen
n innern und äussern Wänden des Brenners um einen Vier-
lzoll hineinwärts gedreht werden, und der Rand darf nicht
rösser sein, als gerade hinreicht, die Scheibe an ihrer Stelle
ı erhalten. Die Scheibe muss dann auf ihre Auflage gelegt,
rf aber noch nicht befestiget werden. Es muss dann die er-
rderliche Anzahl von Löchern in dieselbe gebohrt und ge-
ngebohrt werden, um den Bart wegzunehmen. Die Scheibe
uss dann umgekehrt und nun endlich an ihrer Stelle be-
stigt werden. Das Metall, welches mit dem Bohrer durchge-
ssen worden ist, befindet sich jetzt auf der Aussenseite und
nn leicht entfernt werden. Glattrandige Löcher halten sich
el länger rein, als die mit scharfen Rändern.

Die obigen Bemerkungen lassen sich vorzüglich auf die
rleuchtung des Innern der Gebäude anwenden, und ich halte
s für passend, die Umstände anzugeben, welche bei Lichtern
eachtet werden müssen, die sich im Freien befinden und eini-
germaassen dem Wetter ausgesetzt sind. Die wichtigsten der-
selben sind die Strassenlampen. Sie können entweder in be-
trächtlichen Entfernungen von einander angebracht und mit
grossen Brennern versehen werden, oder die Entfernungen
zwischen ihnen können kleiner und blos ein einziger Gasstrom
bei jeder angebracht werden. Verschiedene Localrücksichten
müssen diess bestimmen, so wie auch einige andre Ursachen.

Das aber muss man vor Augen haben, dass das beste kle
Licht entweder der einzelne Gasstrom von drei und einem hal
bis vier Zoll Höhe gewährt, oder der Fischschwanzstrom
drei Zoll Höhe, und dass für stärkere Lichtflammen der A
gand'sche allen andern Brennern vorzuziehen ist. Der gr
Fledermausflügel, welcher bei grossen öffentlichen Lampen
oft gebraucht wird, erfordert zu viel Brennmaterial, ber
die Laterne, und die Lichtmenge, welche er giebt, steht n
im Verhältniss mit dem Verbrauche an Brennmaterial.

In den meisten Städten werden gerahmte viereckige
ternen für Strassenlampen gebraucht, da kugelrunde sich
kaltem Wetter durch das Absetzen des bei der Verbrenn
des Gases gebildeten Wassers leicht verdunkeln. Es ist
Zweifel richtig, dass, wenn angemessene Vorkehrungen n
getroffen werden, dieser Uebelstand stattfinden und das
der Oeffnung im untern Theile der Kugel tröpfelnde Wa
gefrieren und so den Zutritt der Luft verhindern, die La
daher dampfen oder auslöschen würde. In allen andern
sichten haben Kugeln unläugbare Vorzüge vor den gerah
Laternen voraus, da sie die Flammen besser bei heftigem W
schützen und mit weniger Unkosten unterhalten werden.

Vor einigen Jahren zeigte ich den Polizeicommiss
von Edinburgh, dass von den anerkannt guten Eigenscha
der Kugeln zur Erleuchtung der Strassen Vortheil gez
und dem angegebenen Nachtheile dadurch vorgebeugt
den könne, indem man mit den zinnernen Deckeln Cyli
verbände, die bis zu den Flammen hinabreichten, und dass
durch dieselben hindurchgehende Luftstrom das Wasser
als Dampf abführte und ihn so hinderte, sich in verdicht
Zustande an die Wände der Kugel abzusetzen. Dieser
schlag wurde sogleich in Ausführung gebracht, und
er einen glücklichen Erfolg hatte, bei allen in der
errichteten Lampen angenommen. Zuweilen kommt es vor,
weil der Gasstrom in Unordnung gekommen ist, das Gas h
den zinnernen Cylinder geht, statt in denselben, und wenn
tes Wetter ist, bemerkt man sogleich, dass im Innern der K
sich Wasser absetzt und ihre Wände anlaufen. Durch die
rechtstellung des Brenners wird die gehörige Wirkung wi
hergestellt, und die Kugel bleibt hell. Nachdem diese

richtung die Probe einer vieljährigen Erfahrung ausgehalten hat, so kann sie jetzt mit Sicherheit da empfohlen werden, wo man neue Strassenlampen errichtet.

XXXIII.

Ueber den Labradorstein von Kijew.

Von

Dr. SEGETH,

Director der Mineralwasseranstalt daselbst.

(*Bullet. scient. de St. Petersburg.*)

Das rechte Dneprufer im Kijewschen Gouvernement wird nach seiner westlichen Grenze gegen das Volhynische Gouvernement zu von mehreren Thälern durchschnitten, welche nicht unbedeutenden Flüssen und Bächen zum Bette dienen. An mehreren Orten in diesen Thälern, gewöhnlich im Bette der Flüsse und Bäche selbst oder an deren Ufern, gehen kleine Lager von Granit und Syenit zu Tage aus, — ein Vorkommen, das sich noch häufiger im Volhynischen Gouvernement vorfindet.

Eins der bedeutenderen und in seiner Zusammensetzung merkwürdigeren dieser Lager im Kijewschen Gouvernement ist das unweit der Stadt Radomisl in den Dörfern Slypczyce und Kamenne Brody dem Flussbett des Mühlbaches Bistrowka folgende Syenitlager. Es erstreckt sich über 7 Werst von SW. nach SO. und obgleich es nicht immer zu Tage liegt, so kann man seinen Zusammenhang daraus annehmen, dass in kurzen Strecken bedeutende Steinmassen sich unbedeckt dem Auge darbieten. Im Dorfe Kamenne Brody, wo der Bach einen Wasserfall von 18 Fuss und das Bette des Baches eine enge Schlucht zwischen Felswänden bildet, welche in neuerer Zeit durch einen Steinbruch erweitert worden ist, sieht man deutlich die Structur dieses Lagers. Zerklüftungen, die es durchsetzen, geben ihm das Ansehen einer geschichteten Felsart; man sieht deutlich 4 mächtige Schichten über einander liegen, die von beiden Gehängen gegen den Bach einfallen und zwar von SO. und NW. unter Winkeln von 80 und 82°. Andere Zerklüftungen, die es durchsetzen, zerspalten es in Rhomboëdern ähnliche Stücke; die Hauptzerklüftungen folgen

der Richtung von SW. nach NO., die übrigen gehen fast genau von S. nach N.

Von diesem Steinbruche aus kann man den Syenit in der Richtung nach SW. bis zum Dorfe Slypczyce verfolgen; hier bildet er eine grobkörnige Steinart, deren Hauptbestandtheil kleine unregelmässige, oder sechsseitige nadelförmige Krystalle und Körner von Labrador sind, gemengt mit Körnern von grünlichen Feldspath-Blättchen und sechsseitigen Krystallen eines dunkelbraunen Glimmers und Körnern von Hornblende und hin und wieder Schwefelkies, in welchem grobkörnigen Gemenge grössere, mehr ausgebildete Krystalle von Labrador eingestreut liegen, die in dünnen Blättchen fast durchscheinend grau in's Grünliche mit vielen dunkeln Streifen durchzogen sind, welche von eingewachsenem Glimmer und Hornblende entstehen.

Von dieser den obern Schichten des Steinbruchs zukommenden Structur weicht die des tiefer liegenden Gesteins gänzlich ab; es bildet ein Congregat grosser, langer, fast ausgebildeter Labradorkrystalle, deren ich in den Steinwänden bis zu 5 Zoll Länge und 1½ Zoll Dicke unterscheiden konnte, welche von allen Seiten gegen einander und in einander wachsen, und deren Zwischenräume mit einem Gemenge von hellgrünem Feldspath, Hornblende, hin und wieder Hypersthen und Schwefelkieskörner, ausgefüllt sind. In dünnen Blättchen gesehen, ist die Krystallmasse weniger durchscheinend als die Masse der im obern Gestein vorkommenden Krystalle und häufiger mit dunkeln Streifen und Flecken durchzogen, — oft durch vollkommene Einwachsung von Glimmer und Hornblende zwischen den Lamellen der Krystalle ganz undurchsichtig. Das untere Gestein widersteht, wie der grobkörnige Granit, weniger dem Einfluss von Luft und Feuchtigkeit, als das obere; während sich dieses mehr in Platten ablöst, zerfällt jenes in ein körniges Gerölle, welches sich zuletzt in eine dunkelbraune Erde auflöst, die man im Erdreich der Umgegend wiederfindet.

Die Krystalle sind meist zwillingsartig zusammengewachsen und es gelingt selten einen herauszuschlagen, an dem man mehrere Flächen bestimmen könnte. Der vollkommenste Blätterdurchgang geht nach der P.-Fläche, welche gestreift und starkglänzend ist; minder vollkommen ist der Blätterdurchgang nach der V.-Fläche, auf welcher allein sich Farbenspiel und

Figuren zeigen. In Farbe und Structur gleicht er im Gan-
n vollkommen dem farbenspielenden Labrador von Friedrichs-
ärn in Norwegen; seine Zeichnungen bilden mehrere in ein-
nder liegende, sechsseitige und schiefrhombische Figuren, von
nen gewöhnlich die innerste einen schwarzen Kern von der
arbe des Gesteins hat. Jede Figur ist von mehreren Zonen
f einander folgender, nach der Mitte zu heller werdender
rben begrenzt, und im Winkel von 50° zeigt sich das Far-
nspiel am schönsten; in dem obern Syenit sind die Zeich-
ngen seltener und kleiner — rein azurblau, himmelblau und
eiss schillernd — in dem unteren Gestein finden sie sich häu-
ger und grösser — oft Figur an Figur, bis zu ½ Fuss im
urchmesser — auch im Farbenspiel verschieden, indem sie
ben blau auch grün und gelb schillern — Farben, welche
ter andern Winkeln, ehe sie verschwinden, in's Metallische
bergehen. Die Verschiedenheit des Farbenspiels und die dunk-
re Farbe der Krystalle im untern Gestein veranlassten mich,
n beiden Arten Analysen anzustellen, die jedoch wenig von
nander abweichen. Es wurde zur Analyse nur reines klares
eil genommen; ich stellte von jeder Art 4 Analysen an,
wei ausschliesslich zur Bestimmung der Alkalien, und zwei
r die übrigen Bestandtheile. Jede Art wurde nach zwei Me-
hoden analysirt, nach der in H. Rose's Handbuch und nach
r in Liebig's Wörterbuche beschriebenen. Die Resultate
ben fast nur Differenzen in den Bruchtheilen der Procente.

	Krystalle aus dem obern Syenit	Krystalle aus dem untern Syenit
Kieselerde	55,487	55,349
Thonerde	26,829	27,191
Kalk	10,927	10,632
Natron	3,965	3,639
Kali	0,363	0,222
Magnesia	0,148	-
Eisenoxyd	1,601	2,339
Wasser	0,508	0,488
Manganoxyd	-	Spuren
Verlust	0,172	0,140
	100,000	100,000.

Ausser den von Klaproth und G. Rose in den Ann des Labradorsteins von Labrador angegebenen Bestandth denen meine Resultate in quantitativer Hinsicht ziemlich kommen, fand ich noch Kali und in den Krystallen der Schicht auch Magnesia, doch kein Mangan. Kali und Ma sia hat jedoch auch schon C. Hinte in seinen Analysen Krystallen eines gelben und weissen Labradors im Grüns Porphyr von Campsin in Schottland und im Trapp-Porphyr Milegarie unweit Glasgow (*Edinb. n. Journ. Jul. 1* angegeben.

In der Nähe dieses Steinlagers konnte ich, so weit meine Untersuchungen ausdehnte, kein anderes zu Tage chendes Gestein auffinden. Secundäre Gebirgsarten, w über das relative Alter dieses Syenits Schlüsse zu machen lauben, fehlen gänzlich. Etwa 100 Schritt südlich vom S bruch im Dorfe selbst, befindet sich ein Schacht von et Saschen Tiefe, worin ein schöner weisser Pfeifenthon geg wird, der unter einer festen, zwei Saschen mächtigen von Dammerde, sandhaltigen gelben Thons und eines grob nigen dunkelgelben Kiessandes liegt; bis jetzt ist dieser eine Sasche mächtig aufgedeckt und konnte tiefer wegen drang von Wasser nicht weiter aufgedeckt werden. F hat er ein röthliches Ansehen, wird aber an der Luft und cken ganz weiss, und enthält häufig unzerstörte Syenitbr eingemengt.

XXXIV.

Phosphorsaures Eisen von Kertsch in der Krim

Von

Dr. SEGETH.

(*Bullet. Scient. de l'Acad. de St. Petersb.*)

Aufgefordert, Krystalle eines schönen Exemplars phos sauren Eisens auf Mangangehalt zu untersuchen, unternahm davon zugleich eine quantitative Analyse.

Das Exemplar bildete ein eiförmiges Stück von der Gr eines Gänseeis, war aussen mit einer Kruste bedeckt, in man deutlich Spuren von Krystallenden erkennen konnte. Z schlagen, gab es innerhalb ein Bild von allen Seiten nach

..e gebender, 1½ Zoll langer blättriger Krystalle von starkem ..., im Ganzen von dunkelblauer Farbe; doch waren die ein-... Kryställchen im Durchscheinen hellschmuzig-grün bis ... ungefärbt, der Strich und das Pulver gleich nach dem ...n fast weiss, mit einem Stich in's Blaue. Im Glasrohr ...r der Spirituslampe zersplitternd, gaben sie viel Wasser, ...den braun und schmolzen vor dem Löthrohr zur Phosphor-...-Perle. Spec. Gew. 2, 58.

Drei Bestimmungen der Phosphorsäure nach Berthier's ...thode fielen so wenig übereinstimmend aus, dass ich es vor-..., dieselbe aus dem Verlust nach 6 sorgfältig angestellten ...versuchen und 6 Eisenbestimmungen zu berechnen. Das ... von diesen 6 Bestimmungen ergab

für Wasser . . .	26,260 %
für Eisenoxyd . . .	54,310 %.

Sowohl, dass das Pulver fast weiss war, welche Farbe ...em Oxydulsalze zukommt, wie auch, dass der Eisengehalt ... Formel am nächsten kommt, bewog mich, es als solches ...nehmen. Sonach entsprächen

...4 Eisenoxyd $\frac{878,41 \,.\, 54,34}{978,41} = 48,79$ Eisenoxydul und es ...ben für Phosphorsäure = 24,95 %, wodurch man die Formel ... $\ddot{\mathrm{P}} + 8\dot{\mathrm{H}}$ erhält.

In 100 Theilen	Berechnet.	Gefunden.
Eisenoxydul . .	49,50	48,79
Phosphorsäure . .	25,14	24,95
Wasser . . .	25,36	26,26.
	100,00	100,00.

Zu gleicher Zeit erhielt ich von demselben Fundorte er-...es Eisenblau in nussgrossen Stückchen von dunkelblauer ...be, nicht unähnlich im Handel vorkommenden bestäubten In-...stückchen, leicht zerreiblich, in der Mitte durchgängig ... dunkelblau.

Drei Glühungen und drei Eisenbestimmungen ergaben

Wasser	26,62 %
Eisenoxyd	52,32 %.

Berzelius sagt in seinem *Lehrbuch* B. IV. 4. Auflage, dass ...e Verbindung als ein Doppelsalz aus phosphorsaurem Eisen-

oxydul mit basischem phosphorsaurem Eisenoxyd zu betrad
sei, als welches berechnet die erhaltenen Mengen auch
besten unter eine Formel zu bringen waren, und der For
$\dot{F}_4 \ddot{P} + 2\, F_2 \ddot{P} + 28\, \dot{H}$ am nächsten kommen, wonach in
Theilen

	Berechnet.	Gefunden.
Eisenoxydul . .	15,28	15,66
Eisenoxyd . .	34,05	34,88
Phosphorsäure . .	23,28	22,84
Wasser . .	27,39	26,62
	100,00	100,00.

Es erlaubt auch die Annahme, dass diess erdige Eis
aus einer dem oben beschriebenen Eisenoxydulsalze an
Verbindung entstanden sei.

XXXV.

Ueber den Lepidomelan.

Von

HAUSMANN und WOEHLER.

(Aus den Götting. gel. Anz. 96. Stück 1840.)

Der Königl. Societät der Wissenschaften hat der H
Hausmann am 1. Junius Bemerkungen über den *Lepido*
eine neue Mineral-Species aus der Familie der glimmer
Fossilien, vorgelegt, welche wir hier mittheilen.

Unter mehreren schwedischen Mineralien, welche de
ewigte Hofrath v. Crell einst durch den ebenfalls längs
storbenen Oberdirector des Controle-Institutes zu Stoc
Bengt Reinhold Geijer, erhalten hatte, und die vor einig
in die Sammlung des Hofr. Hausmann übergegangen sind,
ein glimmerartiges Fossil, nach der Original-Etiquett
Persberg in Wermeland, eine genauere Untersuchung zu
dienen, da es sich durch mehrere äussere Merkmale v
bis jetzt genauer bekannten Glimmerarten unterscheidet. H
Wöhler hatte die Güte, den Wunsch des Hofr. Haus
zu erfüllen und unter seiner Leitung im akademischen
ratorium eine Analyse jenes Minerals durch Hrn. A.

.. mann aus Berlin, der sich hier mit vielem Eifer dem Stu-
.. der Naturwissenschaften gewidmet hat, ausführen zu las-
. Das nachher mitzutheilende Resultat derselben hat die
.muthung, dass das Persberger Mineral von den bisher ge-
.er untersuchten Glimmerarten wesentlich verschieden sei,
.ätigt. Der obige, zur Bezeichnung desselben vorgeschla-
.e Name bezieht sich auf die ausgezeichnet schuppige Bil-
.g und die schwarze Farbe des Fossils.

Der *Lepidomelan* stellt ein körnig-schiefriges Aggregat von
.inen krystallinischen Schuppen dar, deren Grösse selten über
.inie beträgt, und welche eine unregelmässige Gestalt zu be-
.en pflegen, zuweilen doch aber eine sechsseitige Tafelform
.erken lassen, die dem Anscheine nach regulär, oder we-
.stens dem Regulären sehr genähert ist.

Die Schuppen sind rabenschwarz, lassen aber hin und
.eder Reflexe von einer lebhaften, lauchgrünen Farbe wahr-
.hmen, und geben ein berggrünes Pulver.

Die einzelnen Schuppen sind glatt und spiegelnd, von star-
.n, dem demantartigen sich hinneigendem Glasglanz; die Flä-
.en des Aggregats stark flimmernd.

Die einzelnen Schuppen sind undurchsichtig; nach den
.gegebenen, durch eine Lichtzurückwerfung aus dem Innern
.wirkten lauchgrünen Reflexen wird man aber bei sehr dün-
. Lamellen Durchscheinheit annehmen dürfen.

Ueber Spaltbarkeit und Biegsamkeit sind bei der sehr ge-
.gen Grösse der Schuppen keine sichern Aufschlüsse zu er-
.gen.

Das eigenthümliche Gewicht wurde durch zwei, bei einer
.mperatur des Wassers von 14° R. vorgenommenen Wägun-
.n = 3,000 gefunden.

Die Härte ist nach der Scala von Mohs = 3, indem der
.epidomelan härter als der *zweiaxige Glimmer*, aber weni-
.r hart als der *Perlglimmer* ist.

Das Fossil ist etwas spröde. Das schuppige Aggregat
.esselben fühlt sich scharf an, jedoch in geringerem Grade als
.as des Perlglimmers.

Vor dem Löthrohre bis zum Rothglühen erhitzt, verwan-
. sich die schwarze Farbe des Lepidomelans in eine in das
.backbraune sich ziehende Mittelfarbe zwischen Speisgelb

und Kupferroth, welche mit der Farbe d s Magnetkieses üb einstimmt, und gleich dieser mit Meta glanz verbunden welche Erscheinung für ein durch höh re Oxydation des sengehaltes an der Oberfläche bewirktes laufen zu halten dürfte. Sobald Schmelzung beginnt, stellt sich die schwa Farbe wieder her, und bei stärkerem Blasen verwandelt der Körper in ein schwarzes, undurchsichtiges, glänzendes, Magnete folgsames Email.

Boraxglas, in welchem der Lepidomelan sich leicht löst, wird dadurch bouteillengrün gefärbt.

Nach den von Hrn. Prof. Wöhler gefälligst mitgethei Notizen wird das Fossil von Salzsäure und Salpetersäure zie lich leicht aufgeschlossen. Die Kieselerde bleibt dabei in ten, perlmutterglänzenden Schuppen, in der Form der kry linischen Schuppen des Minerals, zurück. Eine ähnliche scheinung wurde von Hrn. von Kobell bei dem *einaxig Glimmer* bemerkt, wenn solcher durch Schwefelsäure zers worden (*Charakteristik der Mineralien.* 1ste Abth. S. 10 Obgleich kein eingemengter Schwefelkies zu erkennen ist, bleibt doch jedesmal bei der Auflösung etwas Schwefel in riirender Menge zurück, der ohne Zweifel von sehr fein gesprengtem Schwefelkies herrührt, indem auch bei dem hitzen des Minerals in Wasserstoffgas die Bildung von Sch felwasserstoff bemerkt wird. Die Quantität des Schwefels indessen so gering, dass der derselben entsprechende Eiseng halt noch kein $\frac{1}{2}$ Procent ausmacht und daher auf die Bere nung der Analyse keinen wesentlichen Einfluss haben kann.

Die von Hrn. Soltmann ausgeführte chemische Zer gung des Lepidomelans hat in 100 Theilen desselben folge Zusammensetzung ergeben:

Kieselerde	37,40	enthält	Sauerstoff	19,43	
Thonerde	11,60	—	—	5,42	13,90
Eisenoxyd	27,66	—	—	8,48	
Eisenoxydul	12,43	—	—	2,83	
Talkerde, Kalk	0,60	—	—	0,20	4,59
Kali	9,20	—	—	1,56	
Wasser	0,60				18,49.
	99,49				

em Resultate entspricht sehr gut die stöchiometrische For-
l:

$$\left.\begin{array}{l}\dot{K}^3\\ \dot{Fe}^3\end{array}\right\}\dddot{S} \qquad 3\left.\begin{array}{l}\ddot{Al}\\ \dddot{Fe}\end{array}\right\}\dddot{Si}.$$

Die Mischung des Lepidomelans zeigt hiernach die nächste
wandtschaft mit der des *einaxigen Glimmers*, dessen che-
he Zusammensetzung der Formel

$$\left.\begin{array}{l}\dot{Mg}^3\\ \dot{K}^3\end{array}\right\}\dddot{Si} + \left.\begin{array}{l}\ddot{Al}\\ \dddot{Fe}\end{array}\right\}\dddot{Si}$$

tsprechen scheint.

In der krystallinisch-derben Masse des Lepidomelans fin-
sich geschoben vierseitige Prismen eines schwarzen *Strahl-*
s eingewachsen. Weder diess Mineral noch sein Mutter-
n sind in der neuesten Auflage von Hisinger's minera-
her Geographie von Schweden unter den zu Persberg
henden Fossilien erwähnt. Auch ist dem Hofr. Hausmann
seinem Aufenthalte in jener Gegend nichts davon vorge-
men.

Der Lepidomelan stimmt in einigen Kennzeichen mit einer
merart überein, welche Hr. Prof. Breithaupt unter den
nnungen *Siderischer Felsglimmer* oder *Rabenglimmer* auf-
hrt hat (*Vollständige Charakteristik des Mineral-Systems.*
Aufl. S. 91). Ob aber wirklich beide Fossilien zu einer
eral-Species gehören, lässt sich, da von dem letzteren noch
e vollständige Untersuchung bekannt ist, für jetzt nicht ent-
iden.

XXXVI.

ber die Zusammensetzung des Indigblau's und des Asparagins.

(*Aus einem Schreiben von Marchand an Hrn. Mulder.*)

Berlin, den 24. Mai 1840.

— — — Sie haben gesehn, dass Erdmann für
Indigblau eine andere Formel als die, welche Dumas zu-
st aufgestellt hat, annimmt. Diese war $C_{16}H_{10}N_2O_2$, Erd-

mann fand $C_{32}H_{20}N_4O_3$. Der Unterschied liegt nur im Kohlen-
stoff, durch den sich natürlich auch der Sauerstoff ändern muss.
Stickstoff und Wasserstoff stimmen immer überein. Erdmann
hielt es für zweckmässig, dass ich die Analyse wiederhole,
was in der That durchaus nicht nöthig war, und ich erhielt
genau die Resultate, welche er gefunden hatte. Ich muss je-
doch bemerken, dass ich *sublimirtes Indigblau* analysirt habe,
welches ich von Erdmann selbst erhalten hatte. Zur Sicherheit
wurde es noch oft mit Alkohol ausgekocht, so dass ich es für
absolut rein erachten konnte. Ich konnte durchaus keinen Zwei-
fel an der Richtigkeit unserer Analysen haben, um so weniger,
da ich die Ursache des Dumas'schen Fehlers sehr leicht er-
kannte. Dennoch höre ich, dass man der Formel $C_{32}H_{20}N_4O_3$
nicht das Vertrauen zu schenken geneigt ist, welches sie ge-
wiss verdient. Diese Formel ist aber die Radicalformel für die
ganze Erdmann'sche Arbeit, sie muss also nothwendig festge-
stellt werden. Mit der grössten Sorgfalt reinigte ich noch ein-
mal den Rest des Erdmann'schen sublimirten Blaues durch Al-
kohol und verbrannte ihn im Hess'schen Apparate (I), bereitete
sodann selbst etwas reines Blau mittelst der Küpe, welches
gleichfalls durch Sublimation und Kochen mit Alkohol völlig
rein dargestellt wurde, und verbrannte es mit in dem Hess'-
schen Apparate (II). Eine dritte Portion wurde durch Ausko-
chen des rohen Indigo's mit Alkohol, unmittelbare Sublimation,
nochmaliges Ausziehen mit Alkohol und wiederholte Sublima-
tion dargestellt (III). Hierin wurde auch der Stickstoff bestimmt.

I. 0,365 Gr. gaben 0,995 Gr. $\ddot{C}$ u. 0,132 Gr. $\dot{H}$ = 75,40 C u. 4,00 H
II. 0,401 - - 1,102 - - - 0,150 - - = 75,83 C u. 4,15 H
III. 0,390 - - 1,068 - - - 0,139 - - = 75,726 C u. 3,96 H
0,895 - - bei 7°C und 748 M.M.B. 82 CCN.
Diese sind reducirt auf 0° und 748 M. M. = 77,7 CCN oder
11,06 $\frac{0}{0}$ N.

Ich habe mich jedesmal überzeugt, dass das besonders auf-
gefangene Wasser durchaus keine saure Reaction zeigte, also
der Kohlenstoffgehalt nicht durch salpetrige Säure erhöht wor-
den war. Vergleichen Sie jetzt die Analysen von Erdmann und
von mir, so werden Sie die grösste Uebereinstimmung finden.

	Erdmann.				Marchand.			
	1.	2.	3.	4.	I.	II.	III.	IV.
	75,43	75,41	75,90	75,81	75,70	75,40	75,83	75,72
	3,99	6,94	3,82		4,04	4,00	4,15	3,96
	10,57	10,65			10,88			11,06

Das Mittel aus allen diesen acht Analysen, die unter den
erschiedensten Umständen, mit den verschiedensten Präparaten
gestellt sind, ist also

C	75,65	C_{32}	75,84
H	3,98	H_{20}	3,87
N	10,77	N_4	10,90
O	9,60	O_3	9,39
	100,00		100,00.

Ich glaube, man kann keinen Zweifel mehr gegen die an-
eführte Formel erheben. Die Ursache des Kohlenstoffverlustes
i Dumas's Analysen ist mir sehr klar; ich glaube ihn nicht auf
reinheit der Substanz schieben zu dürfen, sondern auf ein
genthümliches Zersetzungsproduct, welches sich in der Ver-
ennungsröhre oben an sublimirt und verkohlt, aber nicht ver-
annt werden kann, wenn man nicht Sauerstoff darüber leitet.
uch Erdmann hat mit reinem Kupferoxyd Analysen gemacht,
o er 72,9—73,9% C erhielt. —

Es kommt nun noch darauf an, das Atomgewicht des Blau's
stzustellen. Es ist diess zwar durch Erdmann's Isatinverbin-
ngen hinreichend geschehen, ich meine aber, die Indigblau-
hwefelsäure wäre ein sehr correctes Mittel dazu. Weder
dmann noch ich haben bisher diese Verbindung untersuchen
nnen.

Die Pikrinsalpetersäure, welche sich als letztes Oxydations-
duct des Indigblau's durch Salpetersäure bildet, suchte ich
er Zusammensetzung nach daraus abzuleiten. Die gleichzei-
e Bildung von Ammoniak und Oxalsäure ist nicht zu be-
eifeln. Wir haben dann:

	32 C	20 H	4 N	3 O
At. Oxalsäure	2 C			3 O
½ At. Ammoniak		9 H	3 N	
	30 C	11 H	1 N	

+ 6 At. Salpeters.			12 N	30 O	
+ 1 At. salpetr. S.			2 N	3 O	
+ 2 At. Wasser		4 H		2 O	
	30 C	15 H	15 N	35 O.	

Diess sind $2\frac{1}{2}$ At. 12 C 6 H 6 N 14 O oder krystallisirte Pikrinsalpetersäure. Diese von Dumas aufgestellte Formel ändert sich in den Salzen in $C_{12}H_4N_6O_{13}$ um, wie es aus den Analysen, die Erdmann und die ich mit dieser Säure und den Salzen angestellt haben, sich ergiebt.

Ich habe eine sehr ausführliche Untersuchung dieser Säure und ihrer Verbindungen beendet, welche Sie nächstens erhalten werden.

Sie haben gesehen, dass Erdmann durch Druck allein nicht Asparagin in aspartsaures Ammoniak zu verwandeln vermochte sondern dass dazu die Einwirkung der Hitze nothwendig sei. Ich habe dabei das Asparagin noch einmal analysirt und zwar im krystallisirten Zustande. Sie erinnern sich, dass Liebig ganz andere Resultate erhielt als Pelouze. Dieser bekam einen viel grösseren Kohlenstoffgehalt, was offenbar daran lag, dass sich salpetrige Säure gebildet hatte. Das Asparagin ist sehr zu dieser Bildung geneigt, weshalb auch der Hess'sche Apparat nicht gut zu der Analyse der Substanz angewendet werden kann. Das Asparagin war sehr schön krystallisirt. Ich hatte es von Wittstock erhalten, der es nach seiner beschriebenen Methode dargestellt hatte.

1,090 Gr. verloren im luftleeren Raume bei 110° C 0,138 $\frac{0}{0}$ Aq. = 12,20 $\frac{0}{0}$

0,651 Gr. lieferten 0,759 Gr. $\ddot{C}$ und 0,381 Gr. $\dot{H}$ = 32,23 $\frac{0}{0}$ C 6,55 $\frac{0}{0}$ H

0,519 Gr. lieferten 0,604 Gr. $\ddot{C}$ u. 0,311 Gr. $\dot{H}$ = 32,17 $\frac{0}{0}$ C 6,66 $\frac{0}{0}$ H

0,481 Gr. gaben bei 12° C 27″ 27‴ 82 CC N = 19,11 $\frac{0}{0}$ N

0,782 Gr. gaben bei 19° C 27″ 5,5‴ 133 CC N = 19,05 $\frac{0}{0}$ N.

Daraus folgt also			
C	32,23	32,17	C_8 = 32,35
H	6,55	6,66	H_{20} = 6,60
N	19,11	19,05	N_4 = 18,72
O			O_8 = 42,33
			100,00.

2 At. Aq. betragen 12,58 $\frac{0}{0}$.

Liebig's Formel ist also dadurch vollkommen bestätigt, wie es zu erwarten stand.

XXXVII.

Ueber die Humussäure.

Von

MULDER.

*(Aus einem Schreiben an Marchand. *)*

Rotterdam, 11. April 1840.

— — Die Substanz der Dammerde hat mir bei fünf verschiedenen Untersuchungen von verschiedenen Dammerden abweichende Resultate geliefert. Die Substanz wurde immer, der Gleichförmigkeit wegen, bei 140° getrocknet; ich habe sie ausserdem abgeschieden aus dem Torf, aus dem Russ, aus einem Pulver, welches in dem Stamme einer alten *Salix alba* gefunden worden war etc., und zwar immer auf dieselbe Weise. Ich habe die Substanzen mit kochendem Wasser erschöpft, und sie sodann mit einer siedenden Auflösung von kohlensaurem Natron in Wasser behandelt. Dadurch wird die Huminsubstanz, die Quellsäure und die Quellsatzsäure aufgelöst. Die alkalische Auflösung wird durch eine Säure gefällt. Die Gallerte wird auf einem Filter gesammelt und lange Zeit mit Wasser gewaschen, um die Quellsäure und Quellsatzsäure, die sich leicht darin auflösen, zu entfernen. Oft wird dieses Auswaschen noch mit siedendem Alkohol fortgesetzt.

Um die natürlichen Substanzen mit den künstlichen vergleichen zu können, muss man beachten, dass sich die natürlichen Verbindungen mit Ammoniak vereinigt finden, und dass dieses durch das kohlensaure Natron nicht daraus vertrieben wird, dass die Substanz aus dem Zucker, einmal mit Ammoniak verbunden, in Verbindung mit $\frac{1}{2}$ Aeq. Ammoniak bleibt, wenn sie auch mit kohlensaurem Natron und einer Säure behandelt wird, und dass die braune Substanz des Zuckers H_4 mehr enthält, als die schwarze Substanz. Die Dammerde hat mir in zwei verschiedenen Versuchen eine Substanz geliefert, welche O_2 mehr enthielt, so dass die Säure der Dammerde, die Huminsäure und die Ulminsäure sind:

Säure der Dammerde	$C_{40}H_{24}O_{12}+O_2$
Huminsäure	$C_{40}H_{24}O_{12}$
Ulminsäure	$C_{40}H_{24}O_{12}+H_4$.

Drei andere Substanzen aus der Dammerde haben mir verschiedene, mit $C_{40}H_{24}O_{12}$ polymere Verbindungen geliefert.

---

*) Vergl. Bd. XIX. S. 244.

1) Subst. aus schwarzem Torf bei 140° $C_{40}H_{24}O_{12}+N_2H_6+4H$
2) Subst. aus braunem Torf bei 140° $C_{40}H_{28}O_{12}$ $+4H$
Verbindet sich dieselbe mit 1 Aeq.
Ammoniak, so verliert
3) sie 1 At. Wasser u. besteht dann aus $C_{40}H_{28}O_{12}+N_2H_6+3H$
4) Subst. aus der alten Weide bei 140° $C_{40}H_{24}O_{12}+N_2H_6+5H$
5) Subst. aus dem Russ bei 140° $C_{10}H_8+C_{40}H_{24}O_{12}+2N_2H_6+2H$
Sie enthält eine constante Quantität Naphthalin ($C_{10}H_8$).
6) Substanz aus der Dammerde 1°, 2° b. 140°
$C_{40}H_{24}O_{14}+N_2H_6+4H$
7) Verdünnte Säure verwandelt sie in die
Substanz des schwarzen Torfs $C_{40}H_{24}O_{12}+N_2H_6+4H$
8) Subst. aus der Dammerde 3° b. 140° $C_{40}H_{24}O_{12}+2N_2H_6+5H$
9) bildet bei 195° folg. Verbindung $C_{40}H_{24}O_{12}+2N_2H_6+4H$
10) Dammerdesubst. 4° b. 140° $C_{40}H_{24}O_{12}+N_2H_6+5H$
11) — — 5° — $C_{40}H_{24}O_{12}+N_2H_6+6H$

Setzen wir an die Stelle von einem Aeq. Ammoniak At. Wasser, so haben wir folgende Reihe:

Wasserhaltige Substanz.

Dammerdesubstanz 3 (8)	$C_{40}H_{24}O_{12}+7\ H_2O$
Weide und Dammerde 4 (4.10)	$C_{40}H_{24}O_{12}+6\ H_2O$
Dammerde 1 und 2 (6)	$C_{40}H_{24}O_{12}+5\ H_2O$ +
Schwarzer Torf (1)	$C_{40}H_{24}O_{12}+5\ H_2O$
Brauner Torf (2)	$C_{40}H_{24}O_{12}+4\ H_2O$ +
Künstliche Ulminsäure	$C_{40}H_{24}O_{12}+2\ H_2O$ +
Künstliche Huminsäure	$C_{40}H_{24}O_{12}+3\ H_2O$.

Wasserfreie Substanz.

Dammerdesubstanz 5 (11)	$C_{40}H_{24}O_{12}+H_{10}O_5$
Weide und Dammerde 4 (4.10)	$C_{40}H_{24}O_{12}+H_8O_4$
Schwarzer Torf (1)	$C_{40}H_{24}O_{12}+H_6O_3$
Brauner Torf (2)	$C_{40}H_{24}O_{12}+H_8O_2$
Dammerde 3 (8)	$C_{40}H_{24}O_{12}+H_4O_2$ (>
Dammerde 1 und 2 (6)	$C_{40}H_{24}O_{12}+O_2$ (>
Künstliche Ulminsäure	$C_{40}H_{24}O_{12}+H_4$
Künstliche Huminsäure	$C_{40}H_{24}O_{12}$.

Die Fruchtbarkeit des Bodens hängt nicht von der M der Huminsäure ab und von den Basen, mit welchen sie bunden ist, sondern von ihrer Natur, da die verschiedenen per auch ganz verschiedene Eigenschaften besitzen.

Das Chlor verwandelt die künstliche Humin- oder Ulminsäure in $C_{32}H_{24}O_{16}Cl_2 + Aq.$
die schwarze Torfsubstanz in $C_{32}H_{24}O_{16}Cl_4 + 2\ Aq.$
die Dammerdesubstanz 2 in $C_{32}H_{24}O_{16}Cl_3 + 1\frac{1}{2}\ Aq.$

Die Substanz, mit welcher sich das Chlor verbindet, ist also $C_{32}H_{24}O_{16}$.

Die Salpetersäure verwandelt sowohl die künstlichen als die natürlichen Substanzen in $C_{48}H_{32}N_2O_{24} + 2\ Aq.$

XXXVIII.

Fortsetzung der Mittheilung bestätigender Erfahrungen über die Wirkung humussaurer Basen, vorzüglich der aus Torf bereiteten, als Düngmittel.

Von

W. A. LAMPADIUS.

Es ist den *Lesern dieses Journals* *) hinlänglich bekannt, wie ich seit dem Jahre 1832 mit stets glücklichen Erfolgen bemühet war, eine aus Torfabfall bereitete humussaure Composition als Düngmittel in der Garten- und Feldwirthschaft einzuführen.

Man sehe dieserhalb, um den Gang meiner sämmtlichen Versuche und Erfahrungen, die humussaure Torfdüngung betreffend, stufenweise zu verfolgen, nach:

---

*) Unter diese Leser scheint Herr Fischer, Chemiker und Apotheker, nicht zu gehören, denn ausserdem hätte derselbe in seiner Schrift: *Braunkohle und Stechtorf als Düngungsmittel. Grimma* 1840. wohl meiner Versuche und Erfahrungen über den fraglichen Gegenstand Erwähnung gethan, auch nicht S. 40 seiner Schrift bemerkt: „Bis jetzt kennt man keine andere directe Düngung, als die zeither übliche mit thierischem Dünger, der jedoch lediglich erst durch die Landwirthschaft selbst zuvor erzeugt werden muss u. s. w.“ Da übrigens Herr Fischer in seiner Bearbeitung und in seinen Vorschlägen die Humusdüngung betreffend, ganz mit den nach Sprengel von mir praktisch bearbeiteten Ansichten übereinstimmt, so empfehle ich auch diese Schrift rationellen Landwirthen. Sie mögen dabei sodann meine schon gemachten Erfahrungen, so wie vorliegenden Aufsatz, vorzüglich in pecuniärer Hinsicht und als nun hinlänglich bestätigende Thatsachen, mit zur Hand nehmen.

1) Erdmann's *Journal für technische und ökonomische Chemie* B. 15. 1832, S. 290: *Bereitung von Humussäure und humussauren Verbindungen für Vegetationsversuche.* S. 393: *Versuche über die Wirkung der Humussäure und einiger humussauren Basen auf das Wachsthum der Gartenkresse und einiger Topfgewächse.* S. 306: *Ueber die Düngung mit humussauren Basen auf dem Acker.* Es wurde Roggen und Gerste mit gutem Erfolge in *Torf-* und *Braunkohlenpräparaten* erbauet.

2) *Dasselbe Journal* B. 18. 1833, S. 249: Die fortgesetzten Versuche bewiesen, dass die im vergangenen Jahre dem Acker gegebenen Torf- und Braunkohlendünger *auch noch im 2ten Jahre* vortheilhaft auf den *Haferertrag* wirkten. Eben so zeigte sich davon gute Wirkung auf der Wiese. S. 254: Der Versuch einen Theil meines *Gartens* mit *torfhumussaurem Compost* im M. April 1833 anzudüngen, gelang vollkommen.

3) Erdmann's u. Schweigger-Seidel's *Journ. für praktische Chemie* B. 3. 1834, S. 113: Der Acker, welcher 1832 mit Torf- und Braunkohlendünger angedüngt, schon zwei Früchte getragen hatte, *gab noch einen 2ten guten Hafer*, und der mit dem Hafer *ausgesäete Klee stand* im Herbste *sehr kräftig.* S. 127: Frisch mit *torfhumussauren Basen* angedüngtes ausgesogenes Feld gab einen Ertrag von *Kartoffeln* und *Rübenarten*, gleich den mit Stallmist angedüngten Beeten.

4) *Dasselbe Journal* B. 5. 1835. Die im Jahre 1835 von Neuem wiederholten Andüngungen des Torfdüngercomposts gaben fortdauernd vortheilhafte Resultate, sowohl im Grossen auf dem Acker, der Wiese und in dem Garten, als auch im Kleinen bei der Cultur der Topfgewächse.

5) *Dasselbe Journal* B. 9. 1836, S. 132: Fortsetzung der Versuche über die *Düngkraft* der *torfhumussauren Verbindungen.* Die frühern Erfahrungen wurden bestätigt; auch dem Weinstocke zeigte sich diese Düngung zuträglich, und eine aus der Gegend von Sorau in der Lausitz (s. S. 135) eingesendete Torfart zeigte sich zu der Bereitung des fraglichen Composts tauglich.

6) *Dasselbe Journal für prakitsche Chemie* von Erdmann B. 11. S. 427 und

7) B. 15. 1838 geben fernere Nachrichten von der *vor-*

theilhaften Anwendung des mit *Kalkasche* und *Ziegelmehl versetzten Brauntorfes*, und ich konnte nun die Vegetationskraft dieses neuen Düngungsmittels als hinlänglich erprobt betrachten, auch die Hauptresultate B. 15. S. 340 für Landwirthe zur weiteren Benutzung aufstellen.

Dass nun letztere wirklich erfolgt ist, haben mehrere mir theils mündlich, theils schriftlich zugekommene Nachrichten zur Genüge bewiesen.

Unter diesen schriftlichen Mittheilungen empfiehlt sich nachstehende von dem Herrn Tranksteuereinnehmer Starke in Elterlein im Erzgebirge am 26. März dieses Jahres bei mir eingegangene, welche ich im Auszuge, nach erhaltener Erlaubniss des Herrn Einsenders, als einen Beweis der gelungenen Einführung des neuen Torfdüngers zum Schluss dieses Gegenstandes den Lesern dieses Journals hiermit vorlege.

Nachdem Herr T. St. E. Starke Eingangs seiner Anzeige bemerkt: dass er vermöge meiner verschiedenen Anleitungen in Erdm. *Journ.* mit der neuen Torfdüngungsmethode bekannt geworden sei, sei er der Aufforderung, mit Ernst in diesen Gegenstand einzugehen, gefolgt und habe folgende Versuche bisher angestellt:

Erster Versuch. Mit Torfdünger allein.

1837 wurden 3280 □ Schritte ganz geringes ausgehäfertes Feld mit 62 Scheffel eines Gemenges aus 53 Scheffel Torfabfall, 3 Scheffel Mehlkalk, 3 Scheffel Ziegelmehl und 3 Scheffel Holzasche bestehend und vorschriftsmässig bereitet, angedüngt, darauf 4¾ Scheffel Erdäpfel gelegt und 41 Scheffel derselben erbauet.

Die Kosten dieser Düngung betrugen:

Rthlr.	Gr.	Pf.					Gr.	Pf.
5 Rthlr.	1 Gr.	8 Pf.	für 53	Schfl.	Torfabfall	à Schfl.	2 Gr.	4 Pf.
- „	22 „	6 „	für 3	„	Mehlkalk	„	7 „	6 „
- „	15 „	- „	für 3	„	Ziegelmehl	„	5 „	- „
1 „	18 „	- „	für 3	„	Asche	„	14 „	- „
S. 8 Rthlr.	9 Gr.	2 Pf.						

Hätte derselbe Acker mit gemischtem Stalldünger von Kühen und Pferden angedüngt werden sollen, so würden dazu 16 Fuder zu ungefähr 1500 Pfund Gewicht und zu 1 Rthlr. 8 Gr. Werth pro Fuder, mithin für 21 Rthlr. 8 Gr. Stalldünger nöthig gewesen sein.

jetzt die Zeit nicht zu Theil, sie soll aber in der Folge nachholt und in diesem Journal mitgetheilt werden.

Mögen nun mehrere Landwirthe in die Anwendung der llänglich erprobten Düngung mit humussauren Basen, wo:ch vorzüglich der Vortheil, eine grössere Fläche als gewöhn1 anzudüngen, erlangt wird, eingehen.

XXXIX.

Ueber die Gehirnfette.

Von

FRANZ SIMON.

(Aus einem Schreiben an Marchand.)

Ich habe mir die Couerbe'schen Gehirnfette aus Menıengehirn nach seiner Vorschrift dargestellt; indessen gelang mir nicht, das *Eleencephol* frei von *Cholesterin* zu erhal-. Couerbe stellte es als gelbe Flüssigkeit dar; ich erhielt als weiche, salbenartige, gelbe übelriechende Masse. Die lern drei Fette, *Cephalot, Cerebrot* und *Stearoconot*, werden, ube ich, rein gewesen sein. Das *Cephalot* löste sich gar ht in wasserfreiem Alkohol, wohl in Aether; das *Stearoconot* :nig in Alkohol, nicht in Aether; das *Cerebrot* leicht in heisn Alkohol.

Das Verhalten dieser Fette oder, gleich richtig gesagt, ifen, gegen Reagentien, weicht ganz von dem der wirklichen tte ab. Die alkoholischen Lösungen der wahren Fette wern nämlich von den alkoholischen Lösungen gewisser Metallze, wie Bleizucker, essigsaures Kupfer, Zinnchlorid, Platinlorid etc., gar nicht verändert und von verdünnten Säuren :ht gefällt.

Die alkoholische Lösung von *Eleencephol* wird von den ιoholischen Lösungen der bemerkten Salze stark gefällt.

Cephalot löst sich, mit Wasser angerieben und damit erärmt, zu einer zähen, schleimigen, unklaren und selbst nach ehrtägigem Stehen sich nicht ganz klärenden Flüssigkeit; wird

---

:he man meine *Lehre von den mineralischen Düngmitteln*, Leipzig :i Barth 1833, S. 46 u. s. f. nach.

diese mit Wasser verdünnt, so dass man die Reaction wahr-
nehmen kann, so beobachtet man, dass sämmtlicheMineralsäuren
und, mit Ausnahme von Sublimat, die Metallsalze, auch Erdsalze
starke Niederschläge bewirken. Es ist diess ganz das Verhal-
ten eines fettsauren Salzes. Die sich abscheidende Fettsäure
riecht sehr unangenehm, schmeckt ekelhaft, löst sich nicht in
Wasser und schmilzt nicht beim Sieden desselben; sie löst sich
leicht in Alkohol und stellt mit den Alkalien in Wasser lösli-
che Salze dar.

Auch *Cerebrot* und *Stearoconot* lösen sich, aber weniger
als *Cephalot*, in Wasser und verhalten sich übrigens gegen
Reagentien ganz wie das letztere.

Alle diese vier Substanzen entwickeln in einer Glasröhre
erhitzt Ammoniak und geben verbrannt eine Asche, die Phos-
phorsäure enthält; Spuren von Schwefelsäure beobachtete ich
nur in der Asche vom *Cerebrot*, nicht in der vom *Cephalot*
und *Eleencephol*.

Das *Cholesterin* erhielt ich aus dem Gehirn schon weiss
und krystallisch; es verhält sich gegen Reagentien eben so
indifferent wie das aus dem Gallenstein. Hierdurch werden die
Frémy'schen Angaben, so weit man aus dessen Notiz schlies-
sen kann, bestätigt.

XL.

Darstellung von Stickgas.

Lübekind giebt hierzu folgende Vorschrift. Käuflicher Chi-
lisalpeter wird in einem hessischen Schmelztiegel so lange ge-
glüht, bis eine herausgenommene Probe aufgelöst eine starke
alkalische Reaction zeigt. Das geschmolzene Salz enthält dann
salpetrigsaures Natron, und löst man dieses in Wasser auf, giebt
Salmiaklösung hinzu und bringt zum Kochen, so entweicht un-
ter Aufbrausen reines Stickstoffgas. Es bildet sich hier-
durch gegenseitige Zersetzung salpetrigsaures Ammoniak und
Chlornatrium, und das erstere zersetzt sich in gasförmigen Stick-
stoff und in Wasser. *(Archiv d. Pharm. März 1840.)*

XLI.

*Ueber die Constitution der organischen Säuren u. s. w.**)

VII. *Ueber das Substitutionsgesetz und die Theorie der Typen. Von J. Dumas.*

(*Compt. rend. T. X. pag. 149*).

Ich beabsichtige in dieser Denkschrift verschiedene Gesetze und deren Folgerungen auseinander zu setzen und zu verhandeln, welche so oft der Gegenstand wichtiger Mittheilungen vor der Academie gewesen sind, dass ich es für unnütz erachten würde, sie aufzufordern, ihre gespannte Aufmerksamkeit hierauf zu richten, wenn die Entwickelungen, von denen ich hier sprechen will, nicht eine ungewöhnliche Länge erhalten hätten. Die Academie wird mir indessen verzeihen, wenn sie die Wichtigkeit und die Verschiedenheit der Fragen erkannt haben wird, welche ich gezwungen war, hier zu berühren, und welche sich in folgenden sechs Fragen vereinigen lassen:

1) Kann man in jeder Verbindung Aequivalent für Aequivalent, die Elemente durch einfache Körper ersetzen oder durch zusammengesetzte Körper, welche ihre Rolle spielen können?

2) Gehen diese Substitutionen nicht oft vor sich, ohne dass die allgemeine Natur der Verbindung dadurch verändert würde; gehören die so entstandenen Körper dann demselben *chemischen Typus* an?

3) Kann in anderen Fällen diese Substitution Producte liefern, welche völlig verschieden sind in ihren Reactionen von denen, aus welchen sie entstanden; kann man sie nun dennoch betrachten als zu demselben *Molecular-Typus* gehörend?

4) Kann die Nomenclatur der organischen Substanzen von jetzt an in der Art verbessert werden, dass der Name eines

---

*) Fortsetzung von Bd. XIX. 312.

jeden Körpers zugleich auch den chemischen Typus oder sogar den *Molecular-Typus* anzeigt, zu welchem er gehört?

5) Zwingen uns die Erscheinungen der Substitution vollständig den Werth zu verändern, welchen wir bis jetzt den organischen Radicalen beigelegt haben?

6) Ist die elektrische Wirksamkeit, welche den Elementen der Verbindungen durch die elektro-chemische Theorie beigelegt wurde, nicht völlig in Widerspruch mit den Erscheinungen der Substitutionen?

Ich werde nach einander eine jede dieser Fragen einer aufmerksamen Prüfung unterwerfen und mich nur an die allgemeinen Erscheinungen und Resultate halten, ohne die technischen Details zu berühren, welche in einer anderen Abhandlung ihren Platz finden werden.

Gesetz der Substitutionen.

Es sind einige Jahre her, dass Herr Gay-Lussac in seinen Vorlesungen einen sehr einfachen Versuch erwähnte, welcher seitdem der Ausgangspunct von unendlichen Untersuchungen und Entdeckungen geworden ist. Wenn man das Wachs mit Chlor behandelt, sagte der ausgezeichnete Lehrer, so verliert es, wie ich sah, Wasserstoff und nimmt genau das gleiche Volumen an Chlor auf, welches an Wasserstoff ausgeschieden ist.

Ich unterwarf meinerseits ähnlichen Versuchen das Terpentinöl und überzeugte mich, wie es auch vor Kurzem Herr Deville gefunden hat, dass dieses sehr leicht 8 Volumina Wasserstoff verliert und dafür 8 Volumina Chlor aufnimmt, so dass die Verbindung $C_{20} \genfrac{}{}{0pt}{}{H_{24}}{Cl_8}$ gebildet wird aus der ursprünglichen $C_{20}\ H_{32}$.

Zu gleicher Zeit untersuchte ich die Zusammensetzung einiger aussergewöhnlichen Producte, welche aus dem Alkohol entstehen, nämlich das Chloral, Chloroform, Bromoform und Jodoform, von denen ich eine genaue Analyse gegeben habe und deren Bildung ich versuchte zu erklären.

Bei Gelegenheit dieser Arbeit wurde zum ersten Male das Substitutionsgesetz aufgefunden. Aber da man damals glaubte, dass der Alkohol und gewisse andere organische Substanzen

Vasser fertig gebildet enthielten, so musste das Substitutions-
esetz, wie ich es damals vortrug, dieses Wasser eine Rolle
pielen lassen, welche der Gegenstand vieler Einwürfe gewor-
en ist. Auf diesen Punct im Detail zurückzukommen, würde
ir diesen Augenblick ohne Interesse sein; denn die Chemiker, wel-
he die Wirklichkeit der Substitutionen annehmen, haben meisten-
eils die Ansicht verlassen, dass sich das Wasser in den Kör-
ern wirklich befinde, welche dem Substitutionsgesetz unterwor-
n sind *). Obgleich die Rolle, welche ich dem Wasser
ugeschrieben hatte, sich mit den allgemeinen Gesetzen der
hemie vereinigen lässt, so muss man doch, da eine solche
ereinigung jetzt unnütz geworden ist, das Substitutionsgesetz
f folgenden Ausdruck beschränken:

Wenn man eine organische, wasserstoffhaltige Substanz
it Chlor, Brom, Jod oder Sauerstoff behandelt, so entziehen
ese Körper im Allgemeinen den Wasserstoff, und für ein Ae-
ivalent des ausgeschiedenen Wasserstoffs wird ein Aequiva-
nt von Chlor, Brom, Jod und Sauerstoff in die Verbindung
fgenommen. Ist diese Erscheinung allgemein? hat sie einen
genthümlichen Charakter? diess sind die Fragen, welche ich
zt untersuchen will. Ein Jeder weiss jetzt, dass man bei der
genseitigen Einwirkung der Körper gewisse Beziehungen in
m Gewichte wahrnimmt, dass es nicht hinreicht zu sagen,
ss der Schwefel und der Sauerstoff auf das Zink, das Blei
s. w. einwirkten und sich mit ihm verbänden, sondern dass man
gen muss, dass eine Gewichtsmenge des Schwefels, welche
leich 201 ist, des Sauerstoffs, welche gleich 100 ist, sich mit
ner Gewichtsmenge von Zink verbinden, welche gleich 403 ist,
nd von Blei gleich 1294. Diese Gewichtsmengen sind die

---

*) Man wird überdiess bemerken, dass, als ich annahm, das Chlor
ersetze dieses Wasser, trenne davon den Wasserstoff und liesse
en Sauerstoff in der Verbindung, diess eine sehr logische Annahme
rar. Ein ganz analoger Fall wurde in dem benzoësauren Silberoxyd
ufgefunden, welches durch Brom zersetzt wird, indem sich Brom-
ilber bildet und der Sauerstoff des Silberoxyds an die Benzoësäure
eht. Wenn ich hinzugefügt hatte, dass der Sauerstoff selbst das
ebundene Wasser zersetzen könnte, so liess ich mich durch die
'heorie der Cämentation leiten, wo man annimmt, dass das Eisen
as Kohleneisen zersetzt.

chemischen Aequivalente. Eine jede chemische Reaction fin
zwischen ihnen oder ihren Multipeln statt.

Wenn man nun sagt, dass in einer organischen Verbind
ein Aequivalent Wasserstoff ausgeschieden und ersetzt we
kann durch ein Aequivalent Chlor, so spricht man nur ein
setz aus, welches mit dem der chemischen Aequivalente v
kommen in Einklang steht. Ein Jeder begreift, dass, wenn
krystallisirter Körper, indem er Wasserstoff verliert und C
aufnimmt in solchen Verhältnissen, dass die Aequivalente
damit übereinstimmen, und einen gleichfalls krystallisirten K
per erzeugt, man daraus schliessen müsste, dass die Th
der chemischen Aequivalente falsch sei. Das Substituti
gesetz muss also mit der Theorie der Aequivalente über
stimmen, wie diess der allgemeine Ausdruck, den man ihm
schon andeutet. Wenn man aber sagt, dass das Substituti
gesetz keinen eigenthümlichen Charakter habe, dass es n
sei als ein einzelner Fall der chemischen Theorie der Ae
valente, so ist diess nur ein Doppelsinn, oder ein unermessli
Schritt. Dass dieser Schritt übersprungen war, als das Substituti
gesetz ausgesprochen wurde, dass nichts die Ursache davon
einem theoretischen Princip anzureihen, vorhersehen liesse,
greife ich leicht. Auch nimmt unter den Einwürfen der deuts
Chemiker gegen das Substitutionsgesetz, dieser immer den e
Rang ein.

Die Gelehrten, welche seit einigen Jahren auf diese W
die Sache betrachteten, hatten ohne Zweifel Recht, aber
mussten überrascht sein, zu sehen, wie so viele geschickte M
ner sich ihnen darin widersetzten, einen speciellen Char
darin zu erblicken.

Ich für meinen Theil glaubte schon vor 5 Jahren zu
Gesetz der Substitutionen gekommen zu sein und zu de
ausserordentlicher Wichtigkeit; damals vertheidigte ich es al
Man darf nicht erwarten, dass ich meine Meinung ändern ko
als der ausgezeichnetste Chemiker von England, Herr Grah
sie ohne Bedenken annahm, als Herr Liebig, nachdem e
auf das Lebhafteste geprüft hatte, sie gleichfalls annahm
sie nun als eine ausgemachte Sache in der Wissenschaft
trachtet, als so viele Arbeiten, häufig unternommen, um als
weis gegen die Theorie zu dienen, nur dazu gelangten,

eine vollständige Bestätigung zu verleihen, als man endlich, weit davon entfernt, in dem Substitutionsgesetz eine einzelne Thatsache eines Versuches zu erblicken, dahin gelangte, seine Ursachen ergründen zu können.

Wenn man, wie Herr Pelouze, in den Erscheinungen der Substitution nichts als einen einzelnen Fall der Aequivalenten-Theorie erblickt, so werden zwei längst bekannte Thatsachen für eine Neuigkeit ausgegeben, nämlich, dass die Einwirkung zweier Körper auf einander nicht immer eine Substitution zur Folge habe, und zweitens, dass, wenn dieselbe zu Stande käme, sie in den Aequivalenten stattfände. Diess hindert nicht, dass die Erscheinung der Substitutionen einen speciellen Charakter besitze und einen einzelnen Fall in der chemischen Wirkung ausmache, dass sie durchaus von allen andern unterschieden werden muss.

Um sich zu überzeugen, dass die Erscheinungen der Substitutionen nicht allgemein sind, hat man nur nöthig meine Abhandlung über die Chloressigsäure zu lesen. Man sieht darin, dass ausser der Chloressigsäure sich Oxalsäure und Kohlensäure entwickelt, deren Entstehung wenigstens für den Moment nicht nach dem Substitutionsgesetz erklärt werden kann. Noch besser genügt es, einen Augenblick bei meiner Arbeit über den Indigo zu verweilen: man sieht darin, dass der weisse Indigo unter dem Einfluss des Sauerstoffs ein Aequivalent Wasserstoff verliert, ohne etwas dafür aufzunehmen. Es findet also keine Substitution statt*). Später haben die Herren Liebig u. Wöhler in ihrer schönen Arbeit über die Harnsäure ganz ähnliche

*) Die Untersuchung des Herrn Dumas, welche den Indigo betrifft und welche derselbe nicht allein hier als eine grosse Stütze seiner Ansichten betrachtet, ist mit einigen Fehlern behaftet, deren hauptsächlichster darin besteht, dass er die Zusammensetzung des reinen Indigblau's falsch erkannt hat. Nach den Untersuchungen von Erdmann und mir über die Zusammensetzung dieses merkwürdigen Körpers dürfen wir keinen Augenblick in Zweifel sein, dass Herr Dumas 2 pCt. Kohlenstoff darin übersehen hat, ein Fehler, welcher aus der Untersuchungs-Methode der französischen Gelehrten sich erklärt und welcher nur durch gewisse Vorsichtsmaassregeln umgangen werden kann. In Erdmann's Arbeit über die Einwirkung des Chlors auf den Indigo wird man die Beweise dieser Behauptung finden. R. F. Md.

Thatsachen beobachtet. Ganz neuerlich hat Herr Kan
gleichen bei den Farbstoffen des Lakmus aufgefunden.

So ist also die Erscheinung der Substitutionen nicht
mein, vielmehr ist gerade diess einer ihrer wesentlichsten
raktere, wie man sogleich sehen wird.

Nicht allein fehlt ihr die Allgemeinheit, da ein
unter dem Einfluss des Sauerstoffs Wasserstoff verlieren
ohne etwas anderes aufzunehmen, sondern auch aus dem ent
gesetzten Grunde. Das ölbildende Gas z. B. kann, in
4 Aequivalente Wasserstoff verliert, wie ein Jeder weiss
6 Aequivalente Chlor aufnehmen. Jemand, der nicht all
telstufen dieser Reaction untersucht hat, wie es Herr Reg
gethan, würde, indem er den ersten und den letzten Kör
ser Reaction betrachtet, mit Unrecht darin eine Anwendu
Substitutionsgesetzes finden.

In diesem Augenblick wird diess ohne Mühe erklä
dem man sagt, wenn der weisse Indigo Wasserstoff
ohne dafür etwas aufzunehmen, so geht er in einen neu
lecular-Typus über; wenn man weiss, dass das ölbilden
einen Chlorkohlenstoff erzeugen kann, welcher demselben
angehört, und, durch eine neue Aufnahme von Chlor, eine
Chlorkohlenstoff von verschiedenem Typus. Das Substi
gesetz findet also Anwendung, wenn die Körper ihre
gangs-Typus beibehalten, im entgegengesetzten Falle be
wir es nicht. Aus diesem Grunde dient es dazu zu unte
den, welche Körper ihren Molecular-Typus beibehalten
und welche ihn verlieren. Es ist aber nicht nöthig au
Erklärung zurückzukommen, wenn man nicht, wie ic
den Wunsch hat, so deutlich wie möglich zu sein,
Nothwendigkeit darzuthun, das Substitutionsgesetz von
chemischen Reactionen zu trennen. Dasselbe spricht au
in einem organischen Körper 1, 2, 3 Aequivalente Wa
ausgeschieden werden können, welche durch 1, 2, 3 A
lente Chlor, Jod, Brom, Sauerstoff ersetzt werden. Es
gleicher Zeit, dass aus diesen Substitutionen Körper e
werden, deren Eigenschaften man in den meisten Fälle
voraussehen können. Es zeigt an, dass diese Reactio
sind, welchen die Körper am leichtesten unterworfen

e sie am häufigsten erleiden, indem sie dabei am wenig-
erändert werden.

Bevor das Gesetz ausgesprochen war, würde Niemand
rsehen können, wie ein wasserstoffhaltiger Körper sich
dem Einfluss von Chlor und Sauerstoff verhalten würde.
weiss es Jedermann und ein jeder Chemiker führt in we-
Tagen mit Hülfe dieses Führers Arbeiten aus, welche
Jahre erfordert haben würden, ehe man es verstand, sich
ben zu bedienen.

Man frage die Theorie der Aequivalente, was geschehen
wenn man den Aether der Einwirkung des Chlors unter-
sie wird antworten, dass sie nichts davon weiss, oder
hr, was auf dasselbe hinauskommt, sie wird Hunderte von
hen Fällen anführen, unter welchen man wählen kann.
Aether kann nach und nach seine 5 Aequivalente Wasser-
verlieren, ohne etwas dafür aufzunehmen; daraus ent-
5 neue Körper.

Er kann 1, 2, 3, 4, 5 oder noch mehr Aequivalente Chlor
men, ohne etwas zu verlieren, und daraus entstehen, wenn
will, 10, 20, 30 neue Körper.

Er kann, indem er 1 oder 2 oder 3 Aequivalente Wasserstoff
rt, Chlor absorbiren in mehr oder weniger zahlreichen Aequi-
ten, und bei dieser dritten Hypothese würde die Zahl der
ndungen unermesslich gross sein können. Endlich würde
auf Verschiedenheiten von unendlich vielen Verbindungen
en, wenn man hinzufügt, dass auch der Sauerstoff des
rs ausgeschieden werden könnte, sei es nun im freien Zu-
, oder als Wasser, oder als Kohlensäure. So kündigt
heorie der Aequivalente eine unendliche Anzahl von Ver-
ngen an, sie ist befriedigt, wenn die Substanzen, welche
ether verliert und aufnimmt, nur in dem Verhältniss der
valente stehen.

Diess ist nicht der Fall mit der Substitutionstheorie. Sie
ptet, dass, wenn der Aether Wasserstoff verliert, er dafür
aufnehmen muss. Es giebt nur 5 mögliche Fälle, welche
auf das Entschiedenste voraussehen kann:

C_4	C_4	C_4	C_4	C_4	C_4
H_5	$H_4\,Cl.$	$H_3\,Cl_2$	$H_2\,Cl_3$	$H\,Cl_4$	Cl_5
O	O	O	O	O	O.

Unter diesen sind 3 schon bekannt, und man läuft wenig Gefahr, wenn man die Entdeckung der beiden andern als wahrscheinlich ansieht.

Das Substitutionsgesetz sieht also in diesen 5 Verbindungen die *allernächsten* und die *allernothwendigsten* Veränderungen des Aethers. Die Theorie der Aequivalente sieht darin einige Veränderungen, welche mehr oder weniger *möglich* sind. Die eine derselben sagt, diese 5 Körper müssen gebildet werden und zwar zuerst mit grosser Leichtigkeit und in grosser Menge. Die andere sagt, dieselben können gebildet werden und zwar zugleich mit vielen andern.

Handelt es sich um die Essigsäure, so würde die Aequivalenten-Theorie eine grosse Menge von möglichen Verbindungen voraussehen lassen, so dass man bei der Untersuchung eines jeden Führers ermangelte. Das Substitutionsgesetz, viel genauer, kündigt an, dass die Essigsäure, indem sie 1, 2, 3 Aequivalente Wasserstoff verliert, auch 1, 2, 3 Aequivalente Chlor aufnimmt und auf diese Weise 3 Verbindungen erzeugen kann. Eine derselben ist die wirkliche Chloressigsäure.

Unter einer Menge von möglichen Reactionen, welche die Aequivalenten-Theorie gleichfalls voraussieht, weiss die Substitutions-Theorie mit Sicherheit die herauszufinden, welche wirklich zu Stande kommen werden. Sie sieht sie voraus, sie sagt sie voraus und bis jetzt hat sie noch niemals getäuscht.

Wie würde man ohne sie 4 oder 5 gemischte Producte trennen können, welche sich so wenig von einander unterscheiden und die man bei kürzlich untersuchten Reactionen erhalten hat? Wie würde man sich überzeugt haben, dass man den Punct der Einwirkung noch nicht erreicht hat, welchen man hervorbringen will, wenn die Formeln, welche sich mit dem Substitutionsgesetz nicht vereinigen lassen, dem Beobachter nicht zum Merkmale dienten? Man erlaube mir eine Vergleichung aus dem gewöhnlichen Leben. Denken wir uns einen Menschen, welcher Schach spielen sieht, ohne die geringste Kenntniss von diesem Spiele zu haben, er wird bald bemerken, dass man die Figuren nach bestimmten Regeln des Spieles gebrauchen muss. In der Chemie sind die Aequivalente unsere Figuren, das Gesetz der Substitutionen ist eine von den Regeln, welche ihren Schritt beherrschen. Und eben so wie bei dem schrägen Schritt

s Bauern nothwendig ein Bauer den andern ersetzen muss, ist es auch bei den Erscheinungen der Substitution, es muss n Element das andere ersetzen. Diess hindert nicht, dass der uer vorwärts geht, ohne dass er etwas nimmt; eben so hindert s Substitutionsgesetz nicht, dass ein Element auf einen Kör- r einwirkt, ohne etwas daraus zu vertreiben oder darin zu setzen. Wie kann man glauben, dass die Kenntniss der Regeln, elche das Spiel des Schachspielers beherrschen, unnütz sei, um die üge zu erklären, welche sich darbieten, um die vorhersehen zu ssen, welche sich aus der verschiedenen Stellung und den ver- hiedenen Umständen ergeben werden?

Es sind diess die Vorausblicke, welche immer durch s Experiment gerechtfertigt werden und welche das Gesetz er Substitutionen charakterisiren. Wenn sich dasselbe an die heorie der Aequivalente anschliesst, so geschieht diess nur, eil eine jede chemische Erscheinung dem Gesetz der Aequi- alente folgt, und weil die Thatsachen der Substitution chemi- che Erscheinungen sind. Eine jede *mögliche* Thatsache in der hemie schliesst sich an die Aequivalente an, und eine jede hatsache, welche *wahr* ist, muss auch *möglich* sein, und ben so, wie das Wahre das Mögliche in sich schliesst, chliesst auch die Theorie der Aequivalente das Gesetz der ubstitutionen ein.

Bis jetzt habe ich so gesprochen, als wenn das Gesetz er Substitutionen sich nur auf die Ersetzung des Wasserstoffs ezöge, welche in der That die ersten Beispiele davon lieferte. ber die Chemiker wissen, dass in einer organischen Substanz icht allein der Wasserstoff, sondern auch der Sauerstoff und er Stickstoff ersetzt werden können, wie zahlreiche Beispiele eweisen. Man kann sogar wirkliche Substitutionen auf den ohlenstoff anwenden, was hinreichend beweist, wie künstlich ie Classificationen der organischen Substanzen sind, welche llein auf die Unabänderlichkeit der Aequivalente des Kohlen- toffs aller Verbindungen derselben Familie gegründet sind.

In einer organischen Verbindung können also alle Ele- mente nach einander ausgeschieden und ersetzt werden. Diejenigen, welche am allerleichtesten verschwinden, abgesehen von gewissen Bedingungen der Stabilität, welche man in diesem Augenblick noch nicht vorhersehen kann, sind diejenigen, deren

Verwandtschaft zu einander am meisten Energie besitzt. D
halb ist es so leicht, den Wasserstoff auszutreiben und zu
setzen, deshalb leistet der Kohlenstoff so viel Widerstand,
wir kennen wenig Körper, welche auf den Kohlenstoff einw
ken, ohne es zugleich auf den Wasserstoff zu thun. Ich f
endlich noch hinzu, dass das Gesetz der Substitutionen n
allein erlaubt, das Verschwinden gewisser oder aller Elem
eines organischen Körpers vorauszusehen und ihre Ersetz
durch neue Elemente, sondern auch eine ähnliche Einwirk
gewisser zusammengesetzter Körper. So können das Cy
das Kohlenoxydgas, die schweflichte Säure, das Stickstoffox
die salpetrige Säure, das Amidogen und mehrere andere
sammengesetzte Körper ganz auf dieselbe Weise wie Elem
wirken und den Wasserstoff ersetzen, während sie neue V
bindungen erzeugen.

Das Substitutionsgesetz ist also eine unerschöpfliche Qu
von neuen Entdeckungen. Es leitet die Hand des Chemik
welcher sich ihm anvertraut, es vernichtet seine Fehler, in
es ihm die Ursache derselben zeigt, und unter einer Masse
möglichen, aber unsicheren Reactionen, bezeichnet es ihm
nige, welche die nächsten, die leichtesten und interessa
sten sind.

Diese Zukunft, so reich an erreichbaren Thatsachen,
voll von zugänglichen Entdeckungen, welche das Subst
tionsgesetz den Augen des Chemikers entfaltet, rechtfertigt e
Ausspruch meines Freundes Ampère. Als ich mit ihm von
sem Gesetze sprach, wollte auch er zuerst es verwechseln
den gewöhnlichen Reactionen der Aequivalente; als ich aber
noch unvollkommenen Gesichtspuncte ihm entwickelte und er v
suchte dieselben festzustellen, rief er aus: „ach, mein Freund!
beklage ich Sie, Sie finden eine Arbeit für Ihr ganzes Leb

Diese Voraussagung würde sich bestätigen, wenn nich
viele ausgezeichnete Männer, indem sie sich diesem Gesetze
schlossen, ihm einen Aufschwung gegeben hätten, wel
meinen Theil an der Arbeit weniger nothwendig machte.

Chemische Typen.

Für sich selbst betrachtet, bietet das Substitutionsges
eine hinreichende praktische Wichtigkeit dar, um die Nothw

eit zu rechtfertigen, die allgemeinsten Erscheinungen in der
nie zu unterscheiden. Diese Unterscheidung wird indessen
anderweitig nothwendig, wenn man der Art von Instinct
, welche uns zwingt, ein Naturgesetz zu betrachten, wel-
sich an die geheimnissvollsten und wichtigsten Erscheinun-
der Wissenschaft anschliesst. Ich will von der Existenz
chemischen Typen sprechen, welche fähig sind, ohne zer-
zu werden, die eigenthümlichsten Umänderungen zu erlei-
und deren einzelne Elemente nach einander verschwinden
ien und durch andere ersetzt werden. Ich will sprechen
diesen *organischen Typen*, deren Annahme in dem Reich
organischen Chemie mir für künftig unvermeidlich erschien
'olge der besten Untersuchungen, welche durch das Substi-
nsgesetz hervorgerufen worden wären.

So betrachte ich die Essigsäure, welche sich in Chlores-
äure umwandeln kann, ohne etwas von ihrer Sättigungs-
citát zu verlieren, und die Chloressigsäure, in der der Was-
toff durch Chlor ersetzt ist, als zu einem und demselben Typus
demselben Geschlechte gehörig. Als ich vor 5 Jahren
Analogie des Jodoforms, Bromoforms und Chloroforms mit
wasserfreien Ameisensäure aufstellte, wenn ich hinzufügte,
das Jod, das Brom, das Chlor, der Sauerstoff ersetzt wer-
könnten durch elektro-negative Elemente, den Schwefel, den
sphor und das Arsenik, so hatte Niemand die geringste
wierigkeit dagegen erhoben; diese Reihe von Formeln hat
ler Wissenschaft ohne das geringste Hinderniss Eingang
nden. Nur indem die Entwickelung der Wissenschaft da-
gelangte, zu behaupten, der Wasserstoff und das Chlor könn-
sich gegenseitig in einer Verbindung ersetzen, lehnten sich
ige in ihrer Ueberzeugung dagegen auf. Wir sind daher
in gekommen zu prüfen, was man unter einem *organischen*
us verstehen muss, und diesen Punct näher zu beleuchten.
B. kann man, da das Jod, das Brom, das Chlor, der Sauer-
f durch einander ersetzt werden können, ohne dass der Ty-
der Verbindung dadurch vernichtet würde, dem Wasserstoff
e Fähigkeit absprechen? oder mit anderen Worten, kann
, da das Jodoform, das Bromoform, das Chloroform, das Oxy-
ı Arten derselben Gattung sind, diesen gleichen Charakter
Hydroform, nämlich dem Gase der essigsauren Salze, ver-

sagen, da dieses Wasserstoff und nicht mehr einen elektro-ne
tiven Körper einschliesst?

Bevor ich meine Meinung ausspreche, welche übrigens
kannt ist, ist es nothwendig, 3 Puncte zu unterscheiden, wel
Schwierigkeit machen: diess ist die Definition der chemisc
Typen, die der Fundamental-Eigenschaften, und der Austau
der Rolle des Wasserstoffs und des Chlors in den Körpern.

Seit langer Zeit schon von der Nothwendigkeit überzeu
eine gute und natürliche Classification der organischen Kör
aufzustellen, habe ich die Grundlagen ihrer wesentlichen Eig
schaften aufgesucht. Die Entdeckung der Chloressigsäure
für mich eine Gelegenheit, eine Ansicht dieser Art aufzustel
Die Essigsäure und die Chloressigsäure als entschiedene V
bindungen stellen zwei Arten dar, welche ich in eine und
selbe Classe gebracht habe, indem sie gleiche Formeln
gleiche Fundamental-Eigenschaften besitzen. Ich will ebe
in eine Classe alle Verbindungen bringen, welche bei glei
Formel auch ähnliche chemische Eigenschaften zeigen.

Das Chloroform, Bromoform und Jodoform bilden eine Cl
dieser Art.

Das ölbildende Gas und die daraus abgeleiteten chlorh
gen Producte stellen ebenfalls eine dar. Die Essigsäure
die Chloressigsäure bilden eine dritte, und so fort.

Ich ordne also in eine Classe, oder was auf dasselbe
auskommt, ich betrachte als zu demselben chemischen Ty
gehörig *die Körper, welche dieselbe Anzahl von Aequiva
ten einschliessen, in denen diese auf dieselbe Art und W
vereinigt sind, und welche dieselben chemischen Fundamen
eigenschaften besitzen.*

Die Erklärung der chemischen Typen schliesst also die
Eigenschaften ein, welche ich fundamental nenne. Woran
erkennt man eine Fundamental-Eigenschaft? Diess ist eine Fr
welche leicht zu beantworten ist, durch Beispiele, welche
tig erscheinen werden.

Wenn man Chloressigsäure mit einem Alkali kocht, so
sie gänzlich zerstört, indem sich Kohlensäure bildet und Ch
roform. Wenn man, wie ich es thue, Essigsäure und Ch
essigsäure in eine Classe bringt, so ist man gezwungen da
zu schliessen, dass sich die Essigsäure, wenn man sie mit

lien behandelt, gleichfalls in Kohlensäure umwandeln wird und in einen Kohlenwasserstoff, welcher dem Chloroform entspricht, nämlich das Sumpfgas; dieses ist auch genau das Resultat des Versuchs.

Aber, sagen die Herren Pelouze und Millon, diese Aehnlichkeiten sind nur zufällig. Wenn Essigsäure mit Barytsalze erhitzt wird, so bestimmt der Baryt die Bildung der Kohlensäure, und diese wird der Essigsäure in dem Maasse entzogen, als sie dieselbe liefern kann.

Nehmen wir für den Augenblick diesen ersten Punct an, weshalb wird der Ueberrest der Elemente der Essigsäure Sumpfgas und keinen andern Körper bilden? Es giebt 4 Gleichungen, welche bei der niedrigen Temperatur, in der diese Reaction vor sich geht, alle gleich zulässig sind. Wenn die Essigsäure immer Kohlensäure liefert, so kann sie ausserdem noch geben

1. Kohlenstoff und Wasserstoff C_2 H_8
2. Methylen und Wasserstoff C_2 H_4+H_4
3. ölbildendes Gas und Wasserstoff 2C H_2+H_4
4. Sumpfgas C_2 H_8.

Wenn man die allgemeinen Kräfte der Chemie nicht um Rath fragt, so stellen sich wenigstens 4 Annahmen dar, unter denen zu wählen man keinen Grund hat. Es sind diess die möglichen Reactionen. Wenn man die Betrachtung der Typen mit hineinzieht, so wird man unter diesen 4 möglichen Reactionen die nothwendige herausfinden, nämlich die, welche 4 Volumina Kohlenwasserstoff erzeugt, der dem Chloroform entspricht.

Es genügt nicht die Zersetzung der Essigsäure durch die Alkalien zu erklären, wenn man sagt, dass diese die Bildung von so viel Kohlensäure bestimmen als sich eben bilden kann, man muss auch Rechenschaft geben von der Entstehung des Sumpfgases. Wenn man aber 4 Gleichungen hat, welche in gleichem Maasse möglich sind, wie soll man da nun wählen? Man sieht leicht, die Kenntniss der organischen Typen stösst auf dieselbe Schwierigkeit, wie das Gesetz der Substitutionen. Man verweist die Typen auf die allgemeinen chemischen Kräfte, wie man die Substitutionen zu den Aequivalenten verwies. Die Antwort ist dieselbe. Wenn man die allgemeinen chemischen Kräfte allein in Thätigkeit setzt, so ist die Zerlegung der Essigsäure in Kohlensäure und in Sumpfgas eine mögliche That-

sache. Wenn man von der Analogie ausgeht, welche
schen Essigsäure und Chloressigsäure besteht, so wird
Thatsache zu einer nothwendigen. Im ersten Falle würde
vollständig begriffen haben, wenn sich Kohle absetzte,
Methylen oder ölbildendes Gas sich entwickelte. In dem
ten ist es nothwendig, dass sich Sumpfgas erzeugt. Es is
dessen klar, dass die Entstehung der Kohlensäure und des Su
gases durch die Zersetzung der Essigsäure mittelst der A
lien eine Thatsache ist, welche den allgemeinen Ideen in
Chemie nicht widerspricht, welches sich erklärt durch die
gemeinen Verwandtschaften, welche sich hier darbieten.
brauchte nicht besonders nachgewiesen zu werden; eine b
hende Thatsache ist auch jedesmal möglich.

Von den allgemeinen Gesichtspuncten der Chemie aus
trachtet, *konnte* das Sumpfgas sich bilden, von denen de
ganischen Typen *musste* es sich bilden.

Wir wollen jetzt weiter gehen: nehmen wir an, das Su
gas wäre der Einwirkung des Chlors unterworfen, so w
sich sehr viele und verschiedene Reactionen bilden kö
wenn man nur die allgemeinen Gesetze der Chemie be
Von dem Gesichtspuncte der Typen aus betrachtet, wen
Sumpfgas dem Chloroform, dem Methyläther entspricht,
der Kohlenwasserstoff folgende Reihe liefern:

$C_2\ H_8$

$C_2 \left.\begin{matrix} H_6 \\ Cl_2 \end{matrix}\right\}$ Chlorwasserstoffsaures Methylen

$C_2 \left.\begin{matrix} H_4 \\ Cl_4 \end{matrix}\right\}$ dasselbe, gechlort

$C_2 \left.\begin{matrix} H_2 \\ Cl_6 \end{matrix}\right\}$ Chloroform

$C_2\ Cl_8$ Chlorkohlenstoff.

Man weiss aus den Versuchen, welche ich der Aca
vor Kurzem mitgetheilt habe, dass das Sumpfgas der
sauren Salze sich unter dem Einfluss des Chlors in Chlo
lenstoff umwandelt $C_2\ Cl_8$, wie die Theorie der Typen
nothwendig vorausgesehen hat. Ich füge hinzu, dass,
der Chlorkohlenstoff zu Stande kommt, sich erst Chlo
bildet. Wenn aber das Sumpfgas dem Chloroform volls
entspricht, eben so wie die Essigsäure der Chloressigsäur

ss auch das Sumpfgas in Chloroform eben so nothwendig gewandelt werden, wie die Essigsäure selbst in das Sumpfs. Wenn diese nothwendigen Thatsachen durch den Verch als wahr erwiesen wurden, und man kommt nun erst darf, dieselben als möglich zu erweisen, da sie nicht in Disharnie mit den allgemeinen Gesetzen der Chemie stehen, so bepte ich, dass man nicht die Schwierigkeit überwunden hat. einem solchen Falle musste man zeigen, wie die allgemeine eorie gestattet vorauszusehen, dass die Essigsäure Sumpfgas ben muss, und dass dieses Sumpfgas wiederum Chloroform den muss.

Weit entfernt zu glauben, dass ich bei der Aufstellung n Classen, um die Essigsäure und die Chloressigsäure, das mpfgas und das Chloroform zu vereinigen, zu weit gegangen i, hatte ich mich im Gegentheil zu sehr beschränkt.

Ich beharre indessen bei meiner Meinung, dass es gestatt sei, *die Körper in eine Classe zu setzen, welche dieselbe nzahl von Aequivalenten einschliessen, diese auf gleiche Weise vereinigt haben und ausserdem dieselben chemischen undamentaleigenschaften besitzen.*

In dieser Discussion über die Charaktere der chemischen ypen und über die wirkliche Annahme der Fundamentaleigenchaften der Körper, habe ich nichts gesagt über die identische olle, welche man in den verschiedenen Verbindungen dem Chlor nd dem Wasserstoff zuschreibt.

Es war diess jedoch, wie man leicht voraussehen konnte, n Punct, auf den Herr Berzelius vorzüglich seine Aufmerkamkeit richtete und den er namentlich bekämpfte, indem er alle eine Formeln veränderte und sie durch neue ersetzte. Bis tzt habe ich noch nichts darauf geantwortet. In der That ann ich nichts hinzufügen zu folgender Note, welche mir Herr Liebig zur Veröffentlichung in seinem Namen mitgetheilt hat: Im Interesse der Wissenschaft, sagt Herr Liebig, muss ich rklären, dass ich die Meinungen von Berzelius nicht theile; enn sie beruhen auf einer Masse von Annahmen, welche nicht ewiesen sind. Man hat in der Mineral-Chemie die eigenthümche Erscheinung, dass das Mangan in der Uebermangansäure urch Chlor ersetzt werden kann, ohne dass dadurch die Form er Salze geändert würde. Man kann indessen kaum 2 Kör-

per finden, zwischen denen eine so grosse Unähnlichkeit in chemischen Eigenschaften existirte, als zwischen dem Chlor dem Mangan. Eine Erfahrung dieser Art kann nicht weiter untersucht werden, man muss der Thatsache ihren zen Werth lassen und sagen: das Chlor und das Mangan nen sich gegenseitig ersetzen, ohne dass die Natur der bindung dadurch geändert würde. Ich sehe nicht ein, we diese Art sich zu verhalten als unmöglich bei andern Kör betrachtet werden soll, z. B. bei dem Chlor und dem serstoff."

„Die Deutung der Erscheinungen, welche Herr Du vorgeschlagen hat, scheint mir den Schlüssel abzugeben die meisten Thatsachen der organischen Chemie. Ohne zu l nen, dass die Körper sich in grosser Anzahl von Verbindu nach der elektrischen Ordnung ersetzen, so glaube ich dass man aus der Art und Weise, wie sie sich in den org schen Verbindungen verhalten, den Schluss ziehen muss, eine gegenseitige Substitution der einfachen oder zusamme setzten Körper ganz nach Art der isomorphen Substa betrachtet werden muss, als ein wirkliches Naturgesetz. Substitution kann stattfinden zwischen Körpern, welche w dieselbe Form, noch eine analoge Zusammensetzung haben hängt ausschliesslich von der chemischen Kraft ab, welche mit dem Namen der Verwandtschaft bezeichnen." Diese nungen sind in der That vollständig mit denen übereinstimm welche ich selbst ausgesprochen hatte, als ich das Princip Substitutionen mit dem des Isomorphismus verglich und Körper desselben chemischen Typus mit den isomorphen stanzen selbst.

Ich will nicht sagen, dass die Körper desselben ch schen Typus immer dieselbe Form darbieten müssen; e sehr wahrscheinlich, dass diess nicht der Fall ist, aber bis fehlen darüber noch die Beobachtungen.

Mechanische Typen.

Nachdem ich auf hinreichende Weise meiner Ueberzeu nach die Existenz gewisser chemischer Typen festgestellt versuchte ich die allgemeine Anwendung dieser Theorie Typen auf alle bekannten, durch die Substitution gebildeten R

ch nahm dieses System von Ansichten zur Grundlage s Vortrages in der *École de Médecine* im verflossenen .

Aber immer getreu dem experimentellen Gange und nie- geneigt, mich von demselben zu entfernen, fragte ich , ob man wohl Körper mit derselben Formel und durch itution gebildet, aber mit den augenscheinlichsten verschie- chemischen Eigenschaften begabt, in eine Classe neben der stellen dürfe.

Ich sagte, die durch Substitution gebildeten Körper theilen in zwei Kategorien: die einen gehören evident zu dersel- Gattung, zu demselben chemischen Typus, die andern ge- nicht dazu. Welche Stelle ist dieser Classe von Kör- anzuweisen? Die Antwort blieb nicht lange aus und sie ht dem Substitutionsgesetz einen Grad von Allgemeinheit Wichtigkeit, welchen ich hier nicht zu entwickeln brauche, n Andeutung aber mir die Ideenfolge vorschreibt. Die nderswürdige Arbeit des Herrn Regnault hat in der der Substitutionstheorie eine ganz unerwartete Entwickelung hen. Nichts ist natürlicher, als Körper in ein und dieselbe e zu stellen, welche so verwandt mit einander sind, wie ssigsäure und die Chloressigsäure; aber man muss sehr gute le haben, wenn man annehmen will, dass eine wirkliche gie besteht zwischen folgenden Substanzen:

Sumpfgas	$C_2H_2H_6$
Methylenäther	$C_2O\,H_6$
Ameisensäure	$C_2H_2O_3$
Chloroform	$C_2H_2Cl_6$
Bromoform	$C_2H_2Br_6$
Jodoform	$C_2H_2J_6$
Methylenäther, gechlort	$\left.\begin{matrix}C_2OH_4\\Cl_2\end{matrix}\right\}$
Methylenäther, zweifach gechlort	$\left.\begin{matrix}C_2OH_2\\Cl_4\end{matrix}\right\}$
Methylenäther, dreifach gechlort	C_2OCl_6
Chlorwasserstoff-Methylen	$C_2Cl_2H_6$
Dasselbe gechlort	$\left.\begin{matrix}C_2Cl_2H_4\\Cl_2\end{matrix}\right\}$

— zweifach gechlort $\left.\begin{matrix} C_2Cl_2H_2 \\ Cl_4 \end{matrix}\right\}$

Der Chlorkohlenstoff $C_2Cl_2Cl_6$.

Unter diesen Körpern, welchen man ohne die geri Gezwungenheit noch die Blausäure und das Ammoniak a ben könnte, findet man Basen, Säuren, neutrale Körper, nach den gewöhnlichen Vorstellungen solche, die am allc nigsten zusammen gehören.

Herr Regnault nimmt an und will es beweisen, das in dieser Reihe aufgestellten und, um chemisch zu reden verschiedenartigen Körper, und dass alle diejenigen, die si analoge Reihen zusammenfassen lassen, das gemeinschaft haben, dass sie einem und demselben *mechanischen* Systeme a hören. Ich wiederhole, dass ich hier nicht Ansichten au andersetzen will, welche ihr Erfinder später selbst auseinar setzen wird. Aber ich musste zeigen, worin sich diese sichten von denen unterscheiden, welche ihnen vorangega waren, und wie sie das zu vervollständigen scheinen, was in diesem Augenblick die allgemeine Theorie der Substitut nennt. Uebrigens ist es leicht, diese Ideen auf die kl Weise durch folgende drei Propositionen auszudrücken.

1) Die Erfahrung beweist, dass ein Körper eins s Elemente verlieren und an die Stelle desselben, Aequiv für Aequivalent, einen andern aufnehmen kann.

2) Wenn sich ein Körper in der Art verändert, so man annehmen, dass sein Molecül dabei unverändert gebl ist, indem es eine Gruppe, ein System bildet, in welchem einfach ein Element die Stelle des andern eingenommen ha

Nach dieser ganz mechanischen Ansicht, welche Regnault verfolgt, gehören alle die durch Substitution g deten Körper zu derselben Gruppirung und reihen sich de ben Molecülar-Typus an. In meinen Augen bilden sie eine *türliche Familie.*

3) Unter den durch Substitution gebildeten Körpern l wir eine grosse Anzahl, welche ganz evident dieselben mischen Charaktere beibehalten, indem sie die Rolle einer S oder einer Basis auf dieselbe Weise fortspielen und in de ben Maasse als vor der Modification, welche sie erlitten h

Diess sind die Körper, welche ich betrachte als zu

elben chemischen Typus gehörend, oder welche, um in der Sprache der Naturgeschichte zu reden, eine und dieselbe Gattung ausmachen. Auf diese Art erklärt sich das Substitutionsgesetz und auf diese Art giebt man sich Rechenschaft von den Umständen, unter welchen man es nicht wahrnimmt.

Jedesmal, wenn sich ein Körper verändert, ohne aus seinem Molecülar-Typus herauszutreten, so verändert er sich nach den Regeln des Substitutionsgesetzes. Jedesmal, wenn ein Körper bei seiner Veränderung in einen andern Molecülar-Typus übergeht, so wird das Substitutionsgesetz bei dieser Reaction nicht mehr beobachtet. Das Indigblau ist ein Körper von anderem Typus als das Indigweiss, das Kohlenstoffperchlorid ein anderer als das ölbildende Gas, das Aldehyd hat den Typus des Alkohols verlassen, die wasserhaltige Essigsäure gehört nicht zu dem Typus des Aldehyds.

Die Academie wird bemerken, wie in dieser langen Reihe von Untersuchungen, welche eine Arbeit von 6 Jahren erfordert haben und die Mitwirkung der geschicktesten französischen Chemiker, man sich nur durch die Macht der Erfahrung von einem dunklen Puncte der Wissenschaft zu den allgemeinsten Vorstellungen der Naturphilosophie erhoben hat.

Ich nehme daher an, dass bei allen Substitutionen, welche ein zusammengesetztes Molecül erleiden kann, selbst wenn alle seine Elemente nach und nach durch andere ersetzt worden sind, so lange das Molecül unverändert bleibt, deren neue Körper immer zu derselben *natürlichen Familie* gehören. Wenn ein Körper durch Substitution in einen andern umgewandelt wird, welcher dasselbe chemische Verhalten zeigt, so gehören beide Körper zu derselben chemischen Gattung.

Der Alkohol, das Essigsäurehydrat, die Chloressigsäure gehören zu derselben natürlichen Familie, die Essigsäure und die Chloressigsäure zu derselben chemischen Gattung.

Dieses sind die Grundlagen für die Classification der organischen Substanzen, welche ich bald Gelegenheit haben werde, der Academie vollständig zu entwickeln. Bevor ich weiter gehe, werde ich die Arbeiten der Chemiker bezeichnen, welche die Wissenschaft nach dem Puncte geleitet haben, der uns in diesem Augenblick beschäftigt.

Nicht nur nach dem Zeitpunct seiner Beobachtungen ge-

hört Herr Regnault zu den ersten in dieser Beziehung, s
dern auch durch die Wichtigkeit seiner Untersuchungen
durch die seiner Vorstellungen, welche er daraus abgeleitet
muss dieser junge Chemiker angesehen werden als einer,
am meisten den Zustand der Wissenschaft in diesem Puncte
fördert hat.

Zu derselben Zeit haben sich noch 2 andere Chemi
gleichfalls der Academie bekannt, Herr Persoz und Herr L
rent, mit Untersuchungen beschäftigt, welche Bezug ha
auf die Substitutionstheorie. In Wahrheit schien einer der
ben, Herr Persoz, sich nicht zu beschäftigen mit der Anw
dung dieser Theorie, aber die Formeln, mit deren Hülfe er
Zusammensetzung mehrerer Mineralkörper darzustellen su
sind in vollkommener Uebereinstimmung geblieben mit den E
wickelungen, welche die Substitutionstheorie nach und n
durch die Erfahrung erlangt hat. Das von Herrn Persoz a
gestellte System von Formeln und die Ansichten, welche
in der Mineralchemie ausdrücken, haben eine sehr glückl
Anwendung bei vielen Thatsachen, welche durch die Subst
tionstheorie in der organischen Chemie entdeckt sind, gefun

Seinerseits hat Herr Laurent sich einer grossen An
von Untersuchungen gewidmet und eine Menge von Abha
lungen bekannt gemacht, als eine Stütze von Gesetzen, d
welche er alle Substitutionserscheinungen voraussehen und
klären wollte. Da wir oben gesehen haben, dass die hau
sächlichste Schwierigkeit, welche man der Nebeneinanders
lung der Essigsäure und Chloressigsäure entgegenzusetzen v
mag, in der ähnlichen Rolle liegt, welche man gezwungen
dem Chlor und dem Wasserstoff zuzuschreiben, so ist es wi
tig hier zu bemerken, dass Herr Laurent auf die Idee
der Rolle des Chlors und des Wasserstoffs in den durch S
stitution gebildeten Körpern schon lange vorher bestanden h
ehe der Versuch diess einigermaassen positiv bewies.

In diesem Augenblick kann es nicht meine Absicht s
eine Entwickelungsgeschichte der Theorie aufzustellen, wel
uns beschäftigt; erst wenn die Erfahrung nach und nach
ihre Theile untersucht haben wird, kann man sich mit Nut
der Discussion über die Ideen *a priori* hingeben, welche oft
Resultate derselben vorhersehen konnten.

Indem ich also jede historische Frage bei Seite setze und
h nur an Thatsachen und Erfahrungen halte, die meiner ei-
en Ueberzeugung zur Grundlage dienten, mit einem Worte,
m ich nur meine persönlichen Eindrücke zu Rathe ziehe,
s ich erwähnen, dass die ersten Resultate, in welchen ich
cheidend die Elemente einer bei diesem Gegenstand stehen
iebenen Ansicht zu erkennen glaubte, diejenigen sind, welche
organische Chemie Herrn Malaguti zu verdanken hat. Es
bekannt, dass dieser geschickte Beobachter bemerkt hat, dass
Aether, sei er frei oder gebunden, immer 2 At. Wasserstoff
ieren und 2 At. Chlor dafür aufnehmen kann, ohne dass
seiner wesentlichen chemischen Eigenschaften dadurch ver-
ert würde, denn sein Sättigungsvermögen bleibt genau das-
e. Der gechlorte Aether ist also noch immer Aether.

Meine Ueberzeugung wurde vollständig, als ich die Natur
Essigsäure erkennen konnte, als ich das Chlor allen Was-
toff ersetzen sah, ohne dass ihre Sättigungscapacität, ohne
ihre Eigenschaften, welche ich Fundamentaleigenschaften
ne, veränderlich geworden wären; die Chloressigsäure ist
noch immer Essigsäure. Von diesen beiden Thatsachen
gehend, in Verbindung mit denen, welche Herr Regnault
der Einwirkung des Chlors auf die holländische Flüssigkeit
bachtet hat, suchte ich zu zeigen, dass in der organischen
mie Typen existirten, welche fähig wären, sich zu verändern,
e zerstört zu werden, hinsichtlich der Natur ihrer Elemente
sonderbarsten Umwandlungen zu erfahren.

Später hat Herr Regnault in seiner Abhandlung über
Aetherarten, welche ich schon angeführt habe, diesen Ge-
tspuncten eine noch grössere Ausdehnung gegeben und die
ch Substitution gebildeten Körper betrachtet als zu einem
chanischen System gehörend. Mit Vertrauen darf man die
twickelungen erwarten, welche er diesen ersten Umrissen zu
ben verspricht.

Organische Radicale.

Seit einigen Jahren hat die organische Chemie einen so
äufigen Gebrauch von organischen Radicalen gemacht, dass es
nderbar erscheinen würde, hier, wenn nicht ihre Existenz,

wenigstens die Realität der Rolle, welche man sie spielen l
in Zweifel zu setzen.

Bekanntlich versteht man unter organischen Radicalen
wisse zusammengesetzte Körper, welche sich wie einfache
halten können und welche, wie diese und nach denselben
setzen, mit den verschiedenen Naturkörpern in Verbindung
ten können.

Wenn man mit organischen Radicalen Körper bezeic
will, welche dem Cyan, dem Amid, dem Kleesäure- oder l
zoësäure-Radical analog sind, so ist kein Zweifel darüber,
es nicht in der That zusammengesetzte Körper giebt, die
wie einfache Körper, wie ihre Analoga der Mineralch
das Kohlenoxyd, die schweflige Säure, das Stickoxyd und
salpetrige Säure verhalten. Wenn man aber, wie diess
Berzelius verlangt, unter organischen Radicalen gew
unveränderliche Verbindungen verstehen soll, welche die l
von Metallen spielen, so kann die Theorie der Typen, i
sie gleichwohl ihre Mitwirkung zugiebt, ihre Beständi
nicht annehmen.

Das Bittermandelöl ist, um unsere Vorstellungen fe
setzen, nach der Theorie der Typen ein Type, in welchem
ein Aeq. Wasserstoff oder Amid substituiren kann, ohne
der Type verändert wird:

$$C_{14}\ H_{12}\ O_2 \qquad\qquad \left.\begin{matrix}C_{14}\ H_{10}\\ S\end{matrix}\right\}O_2$$

$$\left.\begin{matrix}C_{14}\ H_{10}\\ Cl_2\end{matrix}\right\}O_2 \qquad\qquad \left.\begin{matrix}C_{14}\ H_{10}\\ N_2\ H_4\end{matrix}\right\}O_2$$

$$\left.\begin{matrix}C_{14}\ H_{10}\\ O\end{matrix}\right\}O_2$$

Wenn man auch annimmt, dass das System $C_{14}\ H_{1}$
durch ein Element ersetzt werden könne, so betrachtet e
Theorie der Typen doch nicht als eine unveränderliche Gr
Sie glaubt, dass man ihm Wasserstoff entziehen und
Chlor ersetzen, oder dass man es jeder andern Modification
terwerfen könne, ohne dass seine hauptsächlichsten Eigens
ten dadurch verändert werden.

Man gelangt, mit einem Wort, durch eine leicht vorh
sehende Reciprocität, und welche zu ihrer ganzen Entw
lung ein Detail von Formeln erfordern würde, das hier
gegeben werden kann, zu dem Schluss, dass eben so, wie

in einer organischen Verbindung dem Wasserstoff schweflige Säure, welche die nämliche Rolle spielt, substituiren kann, man auch in gewissen organischen Verbindungen eine Gruppe von Molecülen, die einen zusammengesetzten Körper repräsentiren, durch einen einfachen Körper ersetzen kann. Wenn man sagt, dass die salpetrige Säure in dem Nitrobenzin den Wasserstoff ersetzt, so ist diess dasselbe, als wenn man sagt, dass in dem Aether das Aethyl durch Kalium ersetzt werden kann.

Man darf hieraus aber nicht schliessen, dass das Aethyl ein permanenter, unwandelbarer, unveränderlicher Körper ist, denn die Erfahrung zeigt das Gegentheil. Nach Allem zu vermuthen behält es, nur indem es Wasserstoff verliert und Chlor aufnimmt, seinen Charakter, eben so wie der Aether, wovon es einen Bestandtheil ausmacht, den seinigen bewahrt. Ich nehme aber an, dass es in einem gegebenen Typen gewisse zusammengesetzte Gruppen giebt, die durch einfache Körper ersetzt werden können und welche in dieser Eigenschaft den Namen von Radicalen verdienen. Sie spielen dieselbe Rolle wie das Ammonium, welches in dem Alaun z. B. das Kalium ersetzt.

Ich kann also diese Gruppen nicht als unveränderliche Körper betrachten, denn die Erfahrung hat entschieden, und jede Theorie, die absolut sich auf die Grundlage stützte, würde gegenwärtig zu weit gehen. Unter den Untersuchungen, welche am meisten dazu beigetragen haben, die Ansicht über die Rolle der organischen Radicale zu modificiren, stehen die wichtigen Beobachtungen des Herrn Laurent über das Bittermandelöl und die nicht weniger merkwürdigen des Herrn Piria über den Salicylwasserstoff oben an. Nichts hindert uns übrigens, die Bezeichnung organische Radicale für gewisse molecülare Gruppen beizubehalten, die fähig sind, elementare Körper zu ersetzen und durch sie ersetzt zu werden; aber die Gruppen lassen sich ihrerseits durch Substitution, wie die andern Körper, die sich nicht so verhalten, modificiren.

Nomenclatur.

Unter den sich uns, als unmittelbare Folge der so eben entwickelten Ansichten, darbietenden Fragen giebt es eine, welche eine besondere Aufmerksamkeit verdient; sie hat das

Princip unserer chemischen Nomenclatur und die Modificatione die es durch das Vorschreiten der Wissenschaft erlitten hat zum Gegenstand.

Zu der denkwürdigen Zeit, wo die französischen Acade miker, unter dem Einflusse von Lavoisier's unsterblich Entdeckungen, das Project einer Reform der alten chemisch Nomenclatur auffassten und entwickelten, stützte man sich a den von Lavoisier selbst zur Gewissheit erhobenen Gesicht punct, d. h. auf die Existenz der unzerlegten Körper, welch man als die materiellen Elemente von allen Körpern erkannt Als man sah, dass mit diesen Elementen alle Naturkörper her vorgebracht werden konnten, dass beim Zusammenbringen vo je zweien derselben binären Körper und bei Verbindung vo diesen letzteren unter sich Salze entstanden, und dass die Sal ihrerseits wieder zu Doppelsalzen sich verbanden, so woll man bei der Namenclatur in allen ihren Entwickelungen d philosophische Princip befolgen. Die Namen der Eleme sollten in denen der binären Verbindungen, in denen der Sal und in denen der Doppelsalze u. s. w. wieder vorkommen.

Was bei der Lavoisier'schen Chemie und bei der N menclatur, die davon die Folge und der Ausdruck war, in d Augen fällt, diess ist der Antagonismus der zu binären Ve bindungen sich vereinigenden Elemente, es ist der Antagoni mus von Säuren und von Basen, die sich zu Salzen verbinde es ist der Antagonismus der Salze, welche die Doppelsal bilden u. s. w. Die Chemie von Lavoisier und ihre No menclatur scheinen also die elektro-chemische Theorie, die nicht anders zu thun hatte, als den einen dieser antagonistisch Körper das positive Element und den andern das negative El ment zu nennen, vorhergesehen und vorbereitet zu haben.

Verlieren wir indessen Lavoisier's grosse Entdeckun nicht aus dem Gesichte, nämlich die Entdeckung von Elemen ten. Sie ist das Fundamental-Princip, durch welches er d Chemie und die Naturphilosophie erneuert hat. Man entdeck keine Wahrheit dieser Art, ohne dass sie nicht allen unser Gedanken ihr Siegel aufdrückt, und eben diess veranlasste La voisier festzustellen, dass alle Naturkörper aus einigen Elemen ten entstehen könnten; er musste dahin geführt werden, die zu sammengesetzten Körper durch Elemente, welche ihre Be

andtheile sind, auszudrücken, und diess ist in der That das Prin-
p, welches unsere Nomenclatur geheiligt hat.

Im gegenwärtigen Augenblick reicht nun die Nomenclatur
n Lavoisier nicht nur nicht mehr hin, sondern sie drückt auch
n System von Vorstellungen aus, welches demjenigen gera-
zu entgegen ist, welches wir geltend zu machen suchen.

Sie genügt uns nicht mehr, weil man in der organischen
hemie Tausende von Verbindungen aus 3 oder 4 Elementen
tstehen sieht, und folglich die Namen derselben sich nicht
gnen können, um alle daraus hervorgehenden Verbindungen
u benennen.

Sie ist dem oben auseinandergesetzten Systeme von Vor-
ellungen geradezu entgegen, weil sie jede Kenntniss der Kör-
er von der Natur ihrer Elemente abhängig macht, während
iese nur noch einen secundär zu nennenden Classifications-
werth haben.

Jeder Type muss einen Namen haben, dieser Name muss
n den zahlreichen Modificationen, welche er erleiden kann,
ich wiederfinden, und er darf so lange nicht verschwinden,
als der Type selbst nicht zerstört ist.

Nach diesem Princip habe ich schon die folgenden Namen
gebildet: Essigsäure und Chloressigsäure — Aether und Chloräther
— ölbildendes Gas und chlorölbildendes Gas — Namen, welche, wie
man weiss, bezwecken, an die Permanenz der Typen zu erin-
nern, obschon noch Chlor zu den Verbindungen hinzugekom-
men ist.

Die Theorie der Typen betrachtet diese Körper in gewis-
ser Art als Producte aus derselben Form mit verschiedenen
Materien. Sie beabsichtigt, dass die Nomenclatur immer an
hre fundamentale Molecülar-Anordnung erinnere und stellt die-
elbe an die Spitze, während die Lavoisier'sche Nomencla-
ur sich an die Materie hält, daraus die Natur wieder hervor-
ehen macht und dieser Kenntniss den ersten Rang einräumt.

Die Theorie der Typen sagt uns: Im Chromalaun sieht die
avoisier'sche Nomenclatur schwefelsaures Chromoxydkali,
 der Form von Alaun. Der Alaun ist ein Type; alle Alaune
erden in dasselbe Modell geworfen; die Theorie der Typen
ill hauptsächlich ihre Form in's Gedächtniss rufen; diess er-
lärt im Wesentlichen jede von ihnen, in ihren Augen. Sie

handelt hierin wie ein Künstler, der uns, beim Anblick von derselben Form hervorgegangenen Statuen, sagen wird: di ist die Venus von Milo in Gusseisen, in Blei, in Gips. artistischen Typen hat er vorher im Auge, bevor er an Materie denkt; er wird sich niemals ausdrücken, dass er Gusseisen, Gips oder Bronze in der Gestalt der Venus von M zeigen will.

Eine völlige Reform der organischen und einiger Th der unorganischen Nomenclatur scheint mir hiernach dring und möglich.

Elektro-chemische Theorie.

Man hat so eben gesehen, wie sich das durch die I voisier'sche Chemie in die Definition einer jeden chemisc Verbindung eingeführte Princip des Dualismus für den Be von dem, was man elektro-chemische Theorie nennt, gün zeigte. Man hat ebenfalls wahrgenommen, wie die The von molecülaren Typen sich von dieser Vorstellungsart entfe denn sie setzt in den Körpern nicht zwei antagonistische E mente voraus, welche sich verhalten wie zwei mit verschie nen Elektricitäten begabte und durch die wechselseitige Thä keit dieser beiden Elektricitäten in Verbindung gehaltene Mas

Bildet eine chemische Verbindung ein einfaches Gebä oder ist ihre Construction doppelter Natur? diess ist die Fr Nach der Theorie der Typen werden die Formeln verei und geschrieben ohne Rücksicht auf die Spaltung eines je Körpers in zwei andere. Nach der elektro-chemischen The schreibt man sie in der Art, dass dem Geiste fortwährend d beiden Hauptabtheilungen des Gebäudes, welches sie vorstel vorgeführt werden.

Wir ersehen hieraus, wie die Theorie der Typen d geführt wurde, sich von der elektro-chemischen Theorie trennen, oder, was vielmehr letztere veranlasste, die erstere ihrem Auftreten zu bekämpfen. Die Frage ist übrigens klarsten in dem folgenden Briefe des Herrn de la Rive a gesprochen. Der geschickte Genfer Physiker, dessen N an die Geschichte der Elektro-Chemie geknüpft bleiben w schrieb mir am letzten 25. October:

„Ich habe Ihre Untersuchungen über die Substitutionen

grossem Interesse gelesen. Sie haben mich um so mehr interessirt, als ich seit mehr als einem Jahre mit einer ziemlich grossen Arbeit über die elektro-chemischen Theorien beschäftigt bin. Ich gestehe, ich wage es nicht so weit zu gehen, wie Sie, und ohne an die Theorie von **Berzelius** zu glauben, so wie er sie ausgesprochen hat, kann ich mich nicht enthalten zu glauben, dass etwas Gegründetes in der sich auf die chemischen Kräfte der Körper beziehenden Tafel liegt. Ich kann kaum annehmen, dass der Wasserstoff genau die Rolle des Chlors spielen kann."

„Erlauben Sie mir zu fragen, ob die Chemiker nicht etwas leicht zu Werke gehen, wenn sie ihre Symbole in jeder Art gruppiren. Es liegt in diesen leicht vorgenommenen Veränderungen etwas, was uns andern Naturforschern nicht vollkommen Genüge leistet und was etwas zu willfährig nach allen Verbindungen sich zu richten scheint. Liegt nicht etwas Arbiträres in der Art, wie die Chemiker diese Wahlen vornehmen? Sie gruppiren, um die elektro-chemische Theorie anzugreifen, Ihre Formeln auf eine gewisse Weise; sogleich gruppirt sie Herr **Berzelius**, um diese Theorie zu vertheidigen, auf eine andere Art: wo ist das Naturgesetz?"

Man wird mir die Citation dieses Briefes verzeihen; er malt uns recht gut die Ansichten der Gelehrten über Fragen, die für viele Gemüther noch zu neu und in jedem Fall für diejenigen noch zu dunkel sind, welche nicht Schritt für Schritt ihrer Entwickelung gefolgt sind.

Diejenigen, welche an den Experimentaluntersuchungen, um die es sich handelt, Antheil genommen haben, wissen recht gut, dass die elektro-chemische Theorie meine ersten Studien geleitet hat, dass ich sie lange Zeit lehrte und mich dazu auf den Glauben ihrer Urheber hin, bekannte. Sie wissen auch, dass es die Macht der Dinge, dass es ein klarer und schlagender Versuch, die Bildung der Chloressigsäure ist, welche mich zu der Annahme geführt hat, dass der Wasserstoff und das Chlor in gewissen Verbindungen dieselbe Rolle spielen. Ich habe meine Formel nach der rein chemischen Erfahrung und mit von jeder allgemeinen Theorie freiem Geiste construirt.

Wenn man aber annimmt, dass das Chlor den Wasserstoff unter Beibehaltung der Rolle des letzteren, ersetzen kann, so

hiesse diess sich von den Chemikern trennen, welche alle scheinungen der Verbindung durch das, was man die elek chemische Theorie nennt, erklären wollen. Ich habe es so vers den und musste mich ohne Rücksicht darüber erklären. Wie k man überdiess glauben, dass diese Folgerung dem durchd genden Blick des Herrn Berzelius entgangen sei, wenn den ganzen Werth beobachtet, den er darauf legt, von j Thatsache, womit sich die Substitutionstheorie mit jedem T bereichert, unmittelbar eine Erklärung nach der elektro-che schen Theorie zu geben, und wenn man das hohe Talent schätzen weiss, welches er in der Aufstellung von Forr entfaltet, welche seine Theorie erheischt.

Es ist nicht nöthig Herrn Berzelius zu sagen, nach den Ansichten der Elektro-Chemie die Natur der elem taren Theilchen der Körper die Haupteigenschaften der let ren bedingen muss, während es nach der Substitutionsthe vorzugsweise die Lagerung dieser Theilchen ist, woraus Eigenschaften hervorgehen.

Wir haben hierfür in dem Gebiete der Mineralchemie scheidende Thatsachen. So bilden der Sauerstoff, der Sch fel, das Selen, das Tellur, das Chrom, das Eisen, das Man das Magnesium und der Wasserstoff eine Reihe von Körp welche fähig sind, sich einander zu ersetzen, ohne dass Form oder die wesentlichen Eigenschaften der Verbindur dadurch verändert werden.

Herr Berzelius schreibt also der Natur der Elem die Rolle zu, welche ich ihrer Lagerung zutheile: diess der Hauptpunct unserer respectiven Ansichten. Gehen wir zu dem Puncte über, wo sie sich in der Praxis von einan entfernen.

Eine der unmittelbarsten Folgerungen der elektro-che schen Theorie ist die Nothwendigkeit, alle chemischen V bindungen als binäre Körper zu betrachten. Immer muss in jeder von ihnen den positiven und den negativen Best theil oder die Gesammtheit der Theilchen wiederfinden, wel man diese beiden Rollen zuschreibt. Keine Ansicht war mals geeigneter, die Fortschritte der organischen Chemie au halten. Alle Schwierigkeiten, welchen wir seit einigen Ja bei der Aufsuchung der Grundformeln der Körper bege

sind, die Streitigkeiten, die Missverständnisse, die Irrthümer rühren von den Präoccupationen her, welche diese Ansicht in unserem Geiste hervorgerufen hat.

Einige Beispiele werden diese beiden Gesichtspuncte leicht verständlich machen.

Der Kohlenstoff verbindet sich mit Sauerstoff zu Kohlenoxyd und zu Kohlensäure. Das Kohlenoxyd verbindet sich seinerseits mit Chlor zu dem von J. Davy entdeckten sauren Gase. Die elektro-chemische Theorie muss in letzterem ein saures Chlorür des Kohlenoxyds sehen. Die Theorie der Typen betrachtet es dagegen als Kohlensäure, in welcher die Hälfte des Sauerstoffs durch Chlor ersetzt ist. Die Körper CO_2, $COCl_2$, CS_2 sind also Modificationen desselben Typen*).

Das Wasserstoffsuperoxyd ist einer der am deutlichsten ausgesprochenen Typen, welchen die Chemie besitzt. Ersetzen wir den Wasserstoff durch ein Metall, so haben wir die Hyperoxyde von Baryum, Calcium und Strontium und im Allgemeinen alle diese merkwürdigen Oxyde. Ersetzen wir ferner in diesen die Hälfte des Sauerstoffs durch Chlor, wie diess in der Chlorkohlensäure der Fall ist, so haben wir die bleichenden Chlorüre. Es gehören also das Wasserstoffsuperoxyd, die Superoxyde und die Bleichsalze demselben Typus an, in welchen man auch noch die Verbindungen einreihen kann, welche das Stickoxyd mit den alkalischen Oxyden bildet, so dass man z. B. die folgende Reihe hat:

$$\left.\begin{matrix} H_2\,O \\ O \end{matrix}\right\} \quad \left.\begin{matrix} Ba\,O \\ O \end{matrix}\right\} \quad \left.\begin{matrix} Ca\,O \\ O \end{matrix}\right\} \quad \left.\begin{matrix} Ca\,O \\ Cl_2 \end{matrix}\right\} \quad \left.\begin{matrix} Ca\,O \\ N_2\,O_2 \end{matrix}\right\}$$

Diese Verbindungen von Oxyden mit Chlorüren haben in dem elektro-chemischen Systeme alle Arten von Auslegungen erhalten. Man hat daraus Chlorverbindungen des Oxyds, chlorigsaure Salze und unterchlorigsaure Salze gemacht, geleitet, wie man war, durch die vorgebliche Nothwendigkeit, in der For-

---

*) Im Jahre 1828 sagte ich von dem Phosgengas folgendes: „Man bemerkt leicht, dass die Chlorkohlensäure der Kohlensäure selbst correspondirt. 1 Vol. Chlor ersetzt in der That in allen seinen Verbindungen ½ Vol. Sauerstoff; es ist also gerade, als wenn man das Kohlenoxyd in Säure umgewandelt hätte, indem man das ihm dazu fehlende halbe Volum Sauerstoff durch ein Volum Chlor ersetzte.“ (Siehe mein *Traité de Chimie Vol. I. p. 513.*)

eichartige Molecüle annimmt, worin einige ihrer Elemente urch andere ersetzt sein können, ohne dass das Gebäude daurch in seiner Form oder in seinem äussern Verhalten modicirt ist, spaltet die elektro-chemische Theorie diese nämlichen Molecüle, einzig nur allein, darf man sagen, um darin zwei ich gegenüberstehende Gruppen zu finden, welche sie dann, Kraft ihrer wechselseitigen elektrischen Thätigkeit, mit einander erbunden sich denkt. Meiner Ansicht nach hat also die elekro-chemische Theorie den Kreis, welchen die Erfahrung uns orschreibt, überschritten, wenn sie die nähern Thatsachen der rganischen Chemie erklären wollte. Ist aber damit gesagt, lass die elektrischen Eigenschaften der Körper ohne Einfluss auf die chemischen Erscheinungen seien? Nein, ohne Zweifel. Man ist nur genöthigt darin übereinzukommen, dass die Elektricität ihre Wirkung erst äussert in dem Moment, wo die Verbindungen vor sich gehen und wo sie sich zersetzen. Wenn aber die elementaren Molecüle wieder in's Gleichgewicht getreten sind, so können wir keine Rechenschaft mehr geben von dem Einfluss, welchen ihre elektrischen Eigenschaften ausüben können, und Niemand hat darüber Ansichten aufgestellt, welche mit der Erfahrung in Einklang ständen.

Ich erkläre demnach, dass die von mir entdeckten Thatachen unvereinbar sind mit der elektro-chemischen Theorie les Herrn Berzelius, nach welcher der Wasserstoff immer ositiv und nur das Chlor immer negativ sein soll, während wir sie sich ersetzen und dieselbe Rolle spielen sehen.

Ich bin aber weit entfernt zu läugnen, dass nicht die chemischen und elektrischen Kräfte die nämlichen sein könnten, nd es ist da, wo es sich einfach um eine eigenthümliche elekro-chemische Theorie handelt, nicht der Ort, die Vertheidigung er allgemeinen Rolle der Elektricität bei den chemischen Erscheinungen zu übernehmen.

Was ich sagen wollte und was ich gesagt habe, ist das, ass, wo man versucht hat, den elektrischen Zustand der verundenen Molecüle darzustellen, man zu reinen Hypothesen ohne esultat für die Wissenschaft gelangt ist. Suchte man dagegen, wie diess Herr Berzelius mit so viel Glück gethan hat, ne Elektricität, die in dem Moment chemischer Verbindungen

oder Zersetzungen auftritt, auszubeuten, so ist man zu den w
tigsten und fruchtbarsten Resultaten gelangt.

Zu dieser Classe von Thatsachen gehören die sch
Entdeckungen von Davy, diejenigen, welche Herr Becque
mit einer so sehr durch Erfolg gekrönten Beharrlichkeit
folgt, und endlich das Erfahrungsgesetz, womit Herr Fara
selbst ganz kürzlich die chemische Philosophie bereichert h

Alle Entdeckungen dieser grossen Naturforscher bezi
sich auf die Erscheinungen der chemischen Thätigkeit; sie
vollkommen unabhängig von Ansichten, die sie über die R
der Elektricität in den zusammengesetzten Körpern ausdrü
konnten.

Ich habe mich im Verfolg dieser Abhandlung zu wie
holten Malen des Verhaltens der Körper als des allein ge
neten Mittels bedient, um deren eigentliche Natur zu entsc
ern. Gleichwohl bietet sich in den Versuchen, auf welche
den Leser öfters verwiesen habe, ein Einwurf dar. Ein C
miker nämlich, der den Körper C_4 H_6 Cl_4 O untersucht h
würde, ohne seine Entstehung zu kennen, würde ihn ge
seinem Verhalten gegen Kali nach, wodurch er in Chlorka
und in essigsaures Kali zerfällt, entweder für ein Chlorür
Essigsäureradicals, oder auch für Essigsäure gehalten ha
in welcher ein Theil des Sauerstoffs durch Chlor sich er
fände; dieser Körper ist indessen nichts anderes, als der Ch
äther des Herrn Malaguti.

Eben so führte mich, als ich mich mit der Untersuch
des Chloroforms C_2 H_2 Cl_6 beschäftigte, sein Verhalten ge
Kali, die Bildung von Chlorkalium und Ameisensäure, zu
Betrachtung, dass es Ameisensäure sei, in welcher der Sa
stoff durch äquivalente Quantitäten von Chlor ersetzt sei; I
Regnault hat aber in der letzten Zeit gezeigt, dass das C
roform nichts anderes ist, als Methylchlorür, in welchem
Portion des Wasserstoffs durch Chlor ersetzt ist; der Kö
C_2 H_6 Cl_2 ist durch Substitution in C_2 H_2 Cl_6 übergegan
Aus diesen Beispielen, die man noch vervielfältigen könnte,
hervor, dass das Verhalten nicht immer ein treuer Führer
denn es führt uns dahin, der Essigsäure einen aus dem Ae
abgeleiteten Körper und der Ameisensäure einen Körper a
reihen, welcher den Chlorwasserstoffäther des Methyls re

irt. Bei näherer Betrachtung sieht man aber, dass in der
t

der Aether $C_4\,H_{10}\;O$
der Chloräther $C_4 \left.\begin{matrix}H_6\\Cl_4\end{matrix}\right\} O$
und die Essigsäure $C_4 \left.\begin{matrix}H_6\\O_2\end{matrix}\right\} O$

selben molecülaren Gruppe angehören und dass man
entlich nichts Widersprechendes gesagt hat, wenn man
, dass der Chloräther aus dem Aether entspringt und dass
lie Essigsäure erzeugt.

Andrerseits sind

der Methylenäther $C_2\,H_6\;O$
die Ameisensäure $C_2 \left.\begin{matrix}H_2\\O_2\end{matrix}\right\} O$
der Chlormethylenäther $C_2\,H_6\,Cl_2$
und das Chloroform $C_2\,Cl_6\,H_2$

per der nämlichen molecülaren Gruppe, in der Art, dass
das Chloroform als wasserfreie Ameisensäure oder als
er *chlorométhylique bichloruré* betrachten kann, ohne dass
e beiden Betrachtungsweisen sich widersprechen. Es geht
aus hervor, dass das chemische Verhalten, ohne den ihm
ers gegebenen absoluten Charakter zu haben, ein Vertrauen
dient, welches momentan erschüttert sein konnte, welchem
r eine genauere Untersuchung seine wahre Stärke in unse-
n Geiste wieder ertheilte.

Wir haben in der That angenommen, dass die Substitu-
nen die molecülare Gruppirung der Körper entschleiern kön-
, indem sie eine Reihe von Bedingungsgleichungen liefern,
lchen die allgemeine Formel genügen muss. Es ist nun
r, dass die metamorphosirenden Reactionen sehr oft nur Mit-
sind, Substitutionen zu bewirken, indem man verwickeltere
rwandtschaften in Anwendung zieht, als die sind, welche
n bei den gewöhnlichen Substitutionen gebraucht.

Wir müssen also mehr als jemals uns an das Studium der
actionen der Körper halten und uns nicht über den Abstand
uruhigen, welcher oft das Glied, von welchem man aus-
t, von demjenigen trennt, zu welchem man gelangt; denn
könnte sich sehr gut ereignen, dass diese beiden in ihren
enschaften so unähnlichen Glieder sich durch die Substitu-

tionstheorie wirklich einander anreihen und derselben molecu-
laren Gruppirung angehören.

Das Substitutionsgesetz drückt also eine einfache experi-
mentelle Reaction aus, es deutet auf eine Beziehung hin zwi-
schen dem, von einem der Einwirkung von Chlor unterworfe-
nen wasserstoffhaltigen Körper weggenommenen Wasserstoff
und dem aufgenommenen Chlor. Dieses Gesetz stellt nur fest
dass, wenn die Substanz 1, 2, 3 Aeq. Wasserstoff verliert, sie
1, 2, 3 Aeq. Chlor aufnehmen wird; aber es erklärt diese
Thatsache nicht.

Die Theorie der Typen geht weiter; sie erklärt das, was
das Substitutionsgesetz bestimmt anzugeben sich begnügt. Sie
betrachtet die organischen Körper als aus Theilchen bestehend
welche verdrängt und ersetzt werden können, ohne dass der
Körper so zu sagen zerstört wird. In den oben erwähnten Fäl-
len kann das Molecül der Essigsäure, das des Aethers, Was-
serstoff verlieren und Chlor aufnehmen, ohne dass es aufhört, ei
saures oder basisches, aus derselben Anzahl von Aequivalenten
bestehendes und mit denselben Haupteigenschaften begabtes Mit-
tel zu constituiren.

Diese Substitution, diese Ersetzung geht also deshalb vor
sich, weil das Molecül der Essigsäure, damit es nicht zerstört
werde, ein Aequivalent Chlor aufnehmen muss, um den Was-
serstoff, welchen es verliert, zu ersetzen. Die Theorie der Ty-
pen erklärt also das Gesetz der Substitutionen. Die Substitu-
tion eines Elements gegen ein anderes, Aequivalent für Aequi-
valent, ist die Wirkung, die Erhaltung des Typen ist die Ur-
sache. Das organische Molecül, der organische Type stellt
ein Gebäude vor, in welchem man gleichsam ein Gefach Was-
serstoff durch ein Gefach Chlor, Brom oder Sauerstoff ersetzen
kann, ohne dass die äussern Verhältnisse des Gebäudes dadurch
gestört sind. Man muss aber, wenn man ein Gefach Wasser-
stoff entzieht, etwas an dessen Stelle bringen, wenn das Ge-
bäude nicht zerfallen oder sich umwandeln soll.

Kaum war das Substitutionsgesetz ausgesprochen, als es i
Deutschland der Gegenstand strenger Beurtheilungen wurde
welche mir eine Antwort unnöthig schien. War dieses G
richtig, so musste diess die Erfahrung lehren; war es f

konnte ebenfalls nur die Erfahrung darüber absprechen. Jedenfalls musste man der Zeit die Sorge überlassen, ihm seine Stelle anzuweisen.

Kaum war die Theorie der Typen erschienen, als sich dieselben Kritiken reproducirten, wenigstens von Seiten des Hrn. Berzelius, und ungeachtet aller meiner Ergebenheit für das Interesse der Wissenschaft, wollte ich nochmals der Zeit und der Erfahrung die Sorge überlassen, über diese Debatten zu entscheiden.

Bei näherer Ueberlegung erschien es mir aber völlig gewiss, dass die allgemeine Chemie, in Folge der Untersuchungen der organischen Chemie, zu einem der kritischen Zeitpuncte herangerückt sei, wo Jeder der Wissenschaft den Tribut seiner Ueberzeugungen darbringen muss.

Man kann sich nicht verhehlen, dass 2 Systeme von Vorstellungen vorliegen. Das eine hat die ganze Autorität der Vergangenheit, die durch einen nun fast hundertjährigen unangefochteten Besitz erlangten Rechte, die stillschweigende Anerkennung einer grossen Zahl von Chemikern für sich, und unter ihren Vertheidigern steht ein unter den ausgezeichnetsten ausgezeichneter Gelehrter, Hr. Berzelius, an der Spitze.

Das andere, nach welchem die aus einer gleichen und auf dieselbe Art vereinigten Anzahl chemischer Aequivalente bestehenden Körper demselben molecülaren und oft demselben chemischen Typen angehören, räumt der Zahl und der Anordnung der Theilchen einen Einfluss des ersten Ranges ein, welcher nach den Vorstellungen der Chemie, so wie sie uns gegeben ist, hauptsächlich ihrer Natur zukommt. Das Substitutionsgesetz wird die experimentelle Darlegung dieses neuen Systems sein und einige seiner Anhänger bewegt haben, es anzuerkennen. Ich reclamire nicht dessen Aufstellung, denn es reproducirt und versinnlicht nur unter einer allgemeineren Form Ansichten, welchen man in den Schriften vieler Chemiker und besonders in denen der Herren Robiquet, Mitscherlich, Liebig, Laurent, Persoz, Couërbe u. s. w. wieder begegnet. Gerade diese Uebereinstimmung der zahlreichen, in Folge des Substitutionsgesetzes entdeckten Thatsachen mit den schon bekannten, sich auf den Einfluss gewisser präexistirender molecülarer Anordnungen beziehenden Ansichten, hat mir das

zur Anerkennung derselben meinerseits nothwendige Vertrauen gegeben, als ich organische Typen in Vorschlag brachte.

Wir haben also 2 Systeme vorliegen: das eine schreibt der Natur der Elemente die Hauptrolle zu, das andere aber der Anzahl und der Anordnung derselben.

Auf's Aeusserste getrieben, wird, meiner Ansicht nach, ein jedes derselben *ad absurdum* geführt sein. Durch die Erfahrung geleitet und in weisen Schranken gehalten, muss jedes einen bedeutenden Antheil bei der Erklärung von chemischen Erscheinungen nehmen; ich will endlich, um den Sinn anzudeuten, welchen ich ihren resp. Rollen unterlege, anführen, dass in der Chemie die Natur der Molecüle, ihr Gewicht, ihre Form und ihre Lagerung einen reellen Einfluss auf die Eigenschaften der Körper ausüben müssen.

Der Einfluss der Natur der Molecüle ist von Lavoisier gut definirt, der ihres Gewichts von Berzelius durch seine unsterblichen Arbeiten charakterisirt worden. Man kann sagen, dass die Entdeckungen von Mitscherlich sich auf den Einfluss ihrer Form beziehen, und die Zukunft wird lehren, ob die gegenwärtigen Arbeiten der französischen Chemiker bestimmt sind, uns die Schlüssel über die Rolle in die Hand zu geben, welche ihrer Lagerung angehört.

XVIII. *Bemerkung zur vorstehenden Abhandlung. Von J. Liebig.*

(Ann. der Chemie und Pharmacie. Bd. XXXIII. Heft 3. S. 301. 1840.)

Ich bin weit entfernt, die Vorstellungen zu theilen, welche Hr. Dumas mit den sogenannten Gesetzen der Substitutionstheorie verbindet; ich glaube, dass sich einfache und zusammengesetzte Körper nach ihren Aequivalenten vertreten und dass in gewissen sehr beschränkten Fällen die Form und die Constitution der neuen Verbindungen sich nicht ändert. Diesen Fällen steht eine so grosse Anzahl anderer gegenüber, wo sich diess nicht zeigt, dass man sie eher für Ausnahmen einer Regel, als für den Ausdruck der Regel gelten lassen darf. Was Hr. Dumas als eine unbedingte Annahme seiner Ansichten mittheilt, ist aus einer Anmerkung *(Ann. Bd. XXXI. S. 119)* entnommen, wo ich die Vertretung des Wasserstoffes durch Chlor in der Chloressigsäure mit der Vertretung des Mangans durch Chlor in der

Uebermangansäure und Ueberchlorsäure verglichen habe, sie bezieht sich also lediglich auf diesen speciellen Fall. Wer könnte in der That die höchste Schwefelungsstufe des Kaliums, KS_5, für schwefelsaures Kali ansehen, worin der Sauerstoff der Schwefelsäure und des Kali's vertreten ist durch Schwefel $SS_3 + SK$. Die Ansichten des Hrn. **Dumas** würden bei der geringsten Ausdehnung über specielle Fälle hinaus unabwendbar auf Typen leiten, wo Schwefel mit Schwefel, Chlor mit Chlor in zweierlei Formen einander gegenüber stehen.

XIX. *Bemerkungen über das Substitutionsgesetz des Herrn Dumas. Von Pelouze.*

(Compt. rend. T. X. pag. 255.)

Das Substitutionsgesetz, welches Hr. **Dumas** später mit dem Namen der Metalepsie bezeichnet hat, wurde zum ersten Male im Mai 1834 mitgetheilt. Es hiess darin unter andern:

1) Wenn ein wasserstoffhaltiger Körper der dehydrogenisirenden Einwirkung des Chlors, Broms, Jods, Sauerstoffes unterworfen wird, so nimmt er für jedes Atom Wasserstoff, welches er verliert, 1 Atom Chlor, Brom u. s. w. und ein halbes Atom Sauerstoff auf.

2) Enthält der wasserstoffhaltende Körper auch noch Sauerstoff, so erleidet das Gesetz keine Ausnahme.

3) Enthält der wasserstoffhaltende Körper Wasser, so verliert dieses seinen Wasserstoff, ohne dafür etwas aufzunehmen, und wenn man, von diesem Punct jetzt ausgehend, eine neue Menge Wasserstoff ausscheidet, so geschieht diess unter denselben Umständen wie vorher.

Seitdem das Substitutionsgesetz auf diese Weise 1834 ausgesprochen ist, hat es einige Veränderungen erlitten. Damals wurde es als ein allgemeines Gesetz aufgestellt, jetzt wird es auf die einzelnen Fälle beschränkt, wo die sogenannte Beibehaltung des Typus herrscht. Damals konnte es dazu dienen, unter anderen die Verbindungen zu erkennen, welche fertig gebildetes Wasser enthalten, und die Quantität desselben genau zu bestimmen. Im Jahre 1838 gestand unser College, dass dieser wichtige Theil seines Gesetzes noch einige Unbestimmtheit darbiete; die Versuche, sagte er, fehlten noch, um ihn voll-

ständig festzustellen; jetzt wird seiner kaum noch Erwähnung gethan.

Das Substitutionsgesetz wurde 1834 angewendet, um (dies sind genau die Worte) die so bekannte Hypothese des Hrn. **Dumas** zu beweisen, nämlich, dass der Alkohol als ein Hydrat eines Doppeltkohlenwasserstoffes zu betrachten sei, welche die Grundlage seiner Aethertheorie bildete. Ist das Gesetz der Substitution angenommen, sagt Hr. **Dumas**, so ist auch die Aethertheorie bewiesen. Jetzt indessen, wo er mehr als jemals das Substitutionsgesetz annimmt, verwirft er nichts desto weniger die alte Aethertheorie und, man muss sagen sucht sie sogar mit dem Substitutionsgesetz zu bekämpfen, welches früher dazu dienen sollte, sie zu beweisen. Nicht weniger hat sich die Meinung des Hrn. **Dumas** in Betreff der Rollen geändert, welche das Jod, Chlor, Brom u. s. w. in den substituirten Verbindungen spielen.

Auf die Bemerkung des Hrn. von **Berzelius**, dass ein so elektro-negatives Element, wie das Chlor, niemals auf dieselbe Weise wie der Wasserstoff in ein organisches Radical eingehen könne, antwortete Hr. **Dumas** 1838, dass Hr. von **Berzelius** ihm eine Meinung zuschriebe, welche durchaus der entgegen sei, die er ausgesprochen habe, nämlich, dass in diesen Fällen das Chlor die Stelle des Wasserstoffes einnähme ohne die Natur der Verbindung zu ändern. Ich habe, fügt er hinzu, niemals etwas dem Aehnliches gesagt, und man wird diess nicht aus meinen Ansichten, die ich über diese Erscheinung aufgestellt habe, ableiten können. Wenn man mich sagen lässt, der Wasserstoff sei durch das Chlor vertreten, so dass beide ganz dieselbe Rolle spielten, so legt man mir eine Meinung bei, gegen welche ich laut protestire, da sie mit Allem im Widerspruche steht, was ich über diesen Gegenstand geschrieben habe.

Ungeachtet dieser klaren und einfachen Protestation weiss man, dass jetzt Hr. **Dumas** annimmt, das Chlor spiele wirklich ganz die Rolle des Wasserstoffes und erfülle durchaus dessen Functionen. Die verschiedenen Meinungen, welche ich so eben angeführt habe, können natürlich nicht zu gleicher Zeit richtig sein, da sie einander widersprechen. Aus demselben Grunde aber wird es sehr schwer, sie mit Klarheit zu be-

ämpfen, da die Einwürfe gegen die eine nichts gegen die an-
tere beweisen.

Was die ersten Regeln der Substitution betrifft, wie sie
1834 gegeben wurden, so bemerken wir mit Hrn. Liebig,
ass sie in gewissen Fällen zu dem sonderbaren Schlusse füh-
en, der Sauerstoff zersetze das Wasser, welches in einer Ver-
indung enthalten sei, entziehe ihm den Wasserstoff, und zwar,
m damit eine gleiche Quantität Wasser zu bilden, als die,
elche er zerstört habe. Aber setzen wir die Fälle bei Seite,
o man annahm, das Wasser sei in den Verbindungen fertig
ebildet, und betrachten wir das Gesetz, wie es 1834 ausge-
prochen wurde.

Wenn ein wasserstoffhaltiger Körper, sagte es, der dehy-
drogenisirenden Einwirkung des Chlors unterworfen wird, so
immt er für jedes Atom Wasserstoff, das er verliert, 1 Atom
Chlor auf.

Ist es nicht evident, dass, wenn man dieses Gesetz wört-
lich verstand, man viel zu weit ging? Weshalb sollte das Prin-
ip der bestimmten Proportionen, welches auf eine so glückliche
Weise das der Aequivalente ergänzt, von der organischen Che-
ie ausgeschlossen sein? Konnte man annehmen, dass, wenn
an 1 Aeq. Wasserstoff austreibt, man niemals 2 oder 3 oder
Aeq. Chlor hinzuführen würde? Weshalb sollte es nicht
leichfalls der Fall sein, dass sich Sauerstoff und Chlor mit ei-
er organischen Verbindung vereinigen könnten, ohne Elemente
uszutreiben?

Das Gesetz von 1834 war also, im wörtlichen Sinne ge-
ommen, falsch. Um es genau und mit der Erfahrung über-
nstimmend zu machen, musste man hinzufügen, dass es nicht
mer Anwendung finde. Dieses selbst würde noch nicht ge-
ügt haben; es würde nothwendig gewesen sein, die Fälle zu
zeichnen, wo es stattfindet und wo nicht, oder wenigstens
e Verbindungen durch eine specielle Eigenschaft anzugeben,
elche sich zur Anwendung des Gesetzes eignen. Das Sub-
itutionsgesetz hatte also, ohne diess zu erfüllen, keinen eigen-
ümlichen Charakter und war und konnte nur sein ein einzel-
r Fall der chemischen Aequivalente. Indem man auf diese
Weise ein bekanntes Gesetz verstümmelte, wurde gewiss kein
ues Gesetz aufgefunden.

Unser College ist in diesem Augenblicke weit entf dem Gesetze eine so grosse Ausdehnung zu geben, wie 18 er gesteht ein, dass bei einer grossen Anzahl von Fällen Gesetz nicht stattfinde. Das Substitutionsphänomen, sagt er, nicht allgemein, vielmehr ist diess einer seiner wesentlic Charaktere. Damit das Gesetz beobachtet werden könne, es nothwendig, dass der ursprüngliche Typus der Körper behalten werde. In dem entgegengesetzten Falle findet keine Anwendung, so dass man dadurch die Körper untersc den kann, welche ihren Molecülartypus beibehalten haben, denen, welche ihn verloren haben. Er fügt hinzu, dass z Körper zu demselben Molecülartypus gehören, *wenn sie derselben Aequivalentenzahl gebildet sind, welche sich dieselbe Weise vereinigt haben.*

Gegen dieses neue Gesetz wenden wir Folgendes Durch das Wort *Substitution* sieht man nur das Resultat e Reaction ausgedrückt, in Folge deren eine Substanz, die z. Wasserstoff verloren und Aequivalent für Aequivalent d Chlor aufgenommen, sich in eine andere, wohlbestim Substanz umgewandelt hat. Demnach wird nothwendi Weise das Gesetz aus folgenden beiden Regeln bestehen:

1) Wenn ein Körper sich in einen andern desselben pus umwandelt, so geschieht diese Umwandlung immer in F der Substitution.

2) Wenn sich ein Körper in einen andern von versch denem Typus umwandelt, so ist diess niemals Folge der S stitution.

Die erste dieser beiden Regeln ist offenbar genau, d die Zahl der Aequivalente, welche in beiden Substanzen d selben Typus enthalten sind, ist gleich, und so muss denn a die Zahl der aufgenommenen Aequivalente genau gleich der verlornen sein. Wenn z. B. in jeder der beiden Substanzen Aequivalente vorhanden sind, so muss die Zahl 10 beibeha werden, und es können keine Einheiten verloren werden, o uloss dafür eine gleiche Zahl aufgenommen werde.

Die zweite Regel hat also allein einen eigenthümlic Charakter, jedoch ist dieser unglücklicher Weise mit der fahrung im Widerspruche. Die schönen Untersuchungen Regnault, welche Hr. Dumas so oft anführt und mit

n Rechte so sehr lobt, bieten uns mehrere Beispiele dar (und an könnte noch viele andere hinzufügen), wo die Substitution s Wasserstoffes durch Chlor stattgefunden hat, ohne dass der sprüngliche Typus beibehalten wäre.

Ein einziges Mittel bleibt uns, die Erfahrung mit dem ubstitutionsgesetz in Uebereinstimmung zu bringen, nämlich, as Wort Substitution anders zu erklären, als man in diesem ugenblicke gethan hat; es muss eine neue, nothwendige Idee inzugefügt werden, die Beibehaltung des Typus; man muss urch das Wort das Resultat einer Reaction verstehen, durch elche ein Körper sich in einen andern verwandelt hat, ohne en Typus zu ändern. Es würde wahr sein, wenn man sagte, ass die Substitution niemals stattfindet, wenn ein Körper aus inem Typus in den andern übergeht; es wäre aber diess nur ie Sache einer Worterklärung. Eben so wahr würde es sein, enn man sagte, bei jeder Substitution seien die ausgeschiedeen Aequivalente der Zahl nach genau dieselben, wie die aufenommenen; indess würde diess nur die Sache einer einfachen echnung sein. In der That, wenn der Typus des ursprüngchen Körpers mit dem des abgeleiteten genau übereinstimmt, werden nach der Erklärung des Wortes Typus auch beide eselbe Zahl der Aequivalente enthalten; es müssen also die u aufgenommenen genau so viele sein, wie die ausgeschiedenen.

Es bleibt nur noch übrig zu untersuchen, welchen Nutzen an aus einem Gesetz ziehen kann, welches nur auf ein einlnes Wort gegründet ist.

Wenn das Substitutionsgesetz sich von der Theorie der equivalente zu unterscheiden sucht, so muss es nothwendig itweder der Erfahrung widersprechen, im Fall es einen eienthümlichen chemischen Charakter beibehalten will, oder auf le chemischen Charaktere Verzicht leisten, indem es ganz und ur von der Theorie der Typen, so zu sagen, absorbirt wird, elche anfangs durchaus in keiner Beziehung mit ihm gestanen hat.

Ich will nur noch ein Wort über die Theorie der Typen inzufügen. Es scheint mir unmöglich, nach dem, was wir esehen haben, diese Theorie auf das Substitutionsgesetz zu ützen, und in der That, ich wiederhole es noch einmal, wenn an durch das Wort *Substitution* nur von einer Erscheinung

reden hört, wo ein Körper einen andern, Aequivalent für Aequivalent, ersetzt, so findet nicht immer die Beibehaltung der Typen statt, sei es mechanisch oder chemisch, wenn die Substitution zu Stande kommt. Wenn aber im Gegentheile von vorn herein das Wort Substitution unzertrennlich ist von der Idee der Conservation der Typen, so ist es klar, dass die Substitutionserscheinungen nicht dazu dienen können, die Typen zu erklären, da sie einzig und allein selbst durch die Typen ihre Erklärung erlangen. Was die Idee betrifft, die chemischen Substanzen in natürliche Familien einzutheilen, so ist sie unbezweifelt eine höchst ausgezeichnete, aber es ist nicht das erste Mal, dass sie von den Chemikern versucht wird. Welches neue Mittel haben wir jetzt, um sie auszuführen? Wir sehen bis jetzt noch keins, indessen müssen wir die Classification abwarten, welche Hr. Dumas angekündigt hat.

XX. *Einwirkung der Alkohole auf die Alkalien. Von Dumas und Stass.*

(Daselbst pag. 260.)

Wir haben vor Kurzem durch genaue Untersuchungen folgende Resultate erhalten, welche einige Wichtigkeit für die Fragen haben, um die es sich in diesem Augenblicke handelt.

1) Der reine Alkohol $C_4 H_{12} O_2$ wandelt sich unter der Einwirkung von Kalihydrat und Wärme in reinen Wasserstoff und in reine Essigsäure um, $C_4 H_8 O_4$.

2) Der Holzgeist $C_2 H_8 O_2$ liefert unter denselben Umständen Ameisensäure $C_2 H_4 O_4$ und reinen Wasserstoff.

3) Aethal $C_{32} H_{68} O_2$ verwandelt sich durch dieselbe Reaction in eine neue Säure, Aethalsäure, und, wie die vorigen, in reinen Wasserstoff.

4) Das Kartoffelfuselöl $C_{10} H_{24} O_2$, auf dieselbe Weise behandelt, giebt gleichfalls Wasserstoff und eine flüchtige, flüssige und ölige Säure $C_{10} H_{20} O_4$.

Nach der Theorie würde diese Säure dieselbe Zusammensetzung haben wie die Valeriansäure. Die Erfahrung hat uns gelehrt, dass sie in der That dieselbe Zusammensetzung hat, alle ihre Eigenschaften theilt, denselben Geruch besitzt, eben so feste Salze wie diese liefert.

Es scheint uns fast sicher, dass wir mittelst des Kalihy-rates aus dem Kartoffelfuselöl eine Säure erhalten haben, wel-he ungemein verschieden und gar nicht verwandt mit jener ubstanz zu sein schien, nämlich die Valeriansäure.

Aus diesen 4 Versuchen ergiebt sich ganz deutlich, *dass der wirkliche Alkohol sich unter Einfluss der alkalischen Hydrate in eine ihm entsprechende Säure verwandelt* und dass r dabei 4 Vol. Wasserstoffgas verliert und dagegen 2 Vol. Sauerstoffgas aufnimmt, ganz wie es die Theorie der Typen und das Gesetz der Substitutionen verlangt.

Das Glycerin hat uns gleichfalls bei der Einwirkung des Kali's reines Wasserstoffgas geliefert; wir waren jedoch noch nicht im Stande, die Säure, welche bei dieser Reaction ent-steht, zu isoliren, da diese mit grosser Leichtigkeit secundäre Producte zu liefern scheint.

Wir haben in diesen Resultaten ein Mittel gefunden, die Einwirkung des Alkohols auf den wasserfreien Baryt zu er-klären, eine Einwirkung, deren Resultate wir durch genaue ersuche erkannt haben, welche gewissermaassen eine Methode r die qualitative Analyse von Gemengen von Kohlenwasser-offgasen abgeben.

Wenn man einen Strom von Alkohol über wasserfreien issen Baryt leitet, so entwickeln sich nach unsern Versuchen und vielleicht 4 verschiedene Gasarten. Die erste derselben steht aus ölbildendem Gase, sie wird von Nordhäuser Schwe-lsäure absorbirt und von Chlor in die holländische Flüssig-it umgewandelt. Diese letztere haben wir analysirt.

Die zweite besteht in Sumpfgas, welches zurückbleibt, enn das ölbildende Gas verschwunden ist, und welches man rch Chlor in den ihm entsprechenden Chlorkohlenstoff $C_2\ Cl_8$ rwandeln kann. Wir haben die Analyse des Chlorkohlen-offes ausgeführt.

Die dritte Gasart ist Wasserstoffgas, wie die eudiometrische nalyse nachweist.

Die vierte Gasart würde Kohlenoxydgas sein. Die 3 er-en Gasarten, deren Existenz unzweifelhaft ist, können auf lgende Weise abgeleitet werden:

1) Der wasserfreie Baryt würde bei seiner Einwirkung f den Alkohol Barythydrat und ölbildendes Gas liefern.

2) Das Barythydrat, welches auf diese Weise gebildet ist, würde mit einer neuen Quantität Alkohol Wasserstoff und essigsauren Baryt bilden.

3) Der essigsaure Baryt, mit einem Ueberschusse von Basis behandelt, würde Sumpfgas und kohlensauren Baryt erzeugen.

So liefert uns die Einwirkung des wasserfreien Baryts auf den Alkohol wenigstens 3 verschiedene Gasarten, welche aus ebenfalls 3 verschiedenen Reactionen hervorgehen. Wir haben in keiner Weise die Umstände, in denen sich die Herren Pelouze und Millon befanden, wiederholen können, als sie ankündigten, der wasserfreie Baryt und der Alkohol lieferten:

1) kohlensauren Baryt,

2) eine Gasart, welche mit dem doppelten Volumen Sauerstoff ihr eignes Volumen Kohlensäure erzeugte und, mit einem Worte, die Zusammensetzung des Sumpfgases besitze, jedoch mit demselben nur isomerisch sei; denn es verwandle sich durch Brom in einen Bromkohlenwasserstoff, was mit der Theorie der Typen ganz unvereinbar sei.

Ohne die Versuche der Herren Pelouze und Millon im Geringsten verdächtigen zu wollen, da wir noch die Details abwarten, die uns gestatten werden, sie mit Erfolg zu wiederholen, so können wir doch erklären, und zwar nach unsern eignen Versuchen,

1) dass die Einwirkung der Alkohole auf die alkalischen Hydrate sehr einfach erscheint und vollkommen übereinstimmend mit unserer Theorie; denn jeder Alkohol verliert durch die Substitution 4 Vol. Wasserstoff und nimmt dafür 2 Vol. Sauerstoff auf, indem eine ihm entsprechende Säure gebildet wird, die seinem Typus angehört;

2) dass die Einwirkung der Alkohole auf den wasserfreien Baryt äusserst verwickelt ist, dass Mischungen von Kohlenwasserstoffen, nämlich dem ölbildenden Gase, dem Sumpfgase mit dem Wasserstoffe, und wahrscheinlich Kohlenoxydgas sich entwickeln, während kohlensaurer und wasserhaltiger Baryt zurückbleiben.

Nach Pelouze und Millon würde im letztern Falle nur kohlensaurer Baryt und ein homogenes Gas sich erzeugen, welches besondere Eigenschaften besitzt. Wir haben noch nicht

ıin gelangen können, dieses neue von ihnen angekündigte s zu erhalten.

XI. *Bemerkung des Herrn Pelouze zu vorstehender Note.*

Ich bitte die Academie, sich zu erinnern, dass unmittelbar nach r Mittheilung unserer Note *(Bd. XIX. S. 305)*, in welcher r die Umwandlung des Alkohols in Kohlensäure und Sumpfs ankündigten, Hr. Dumas das Wort nahm und bemerkte, s er seinerseits zu demselben Resultate gelangt sei, dass die zeugung des Sumpfgases aus dem Alkohol vollständig mit m Substitutionsgesetz übereinstimme, ja sogar, dass sie daraus gen müsse. Ich glaube noch heute, dass man mit absolutem kohol und wasserfreiem Baryt kein anderes als das erwähnte s erhält, welches zu seiner Verbrennung 2 Vol. Sauerstoff rdert und sein gleiches Volumen Kohlensäure erzeugt; vielcht jedoch muss man dazu die Temperatur mässigen und nicht Grenze überschreiten, welche die erste Einwirkung hervorruft.

XXII. Antwort des Herrn Dumas.

Ich habe gefunden, dass die Chloressigsäure, mit alkalihen Hydraten behandelt, Kohlensäure und Chloroform liefert, ch der Gleichung

$$C_4 H_2 Cl_6 O_4 = C_2 C_4 + C_4 H_2 Cl_6.$$

Ich habe daraus geschlossen, dass die Essigsäure durch selben Agentien Kohlensäure und einen Kohlenwasserstoff fern könne, ebenfalls nach der Gleichung

$$C_4 H_8 O_4 = C_2 O_4 + C_2 H_2 H_6 \text{ oder } C_2 H_8.$$

Es war ganz natürlich, dass der Alkohol, auf dieselbe eise behandelt, sich gleichfalls in denselben Kohlenwasseroff und in einen Körper $C_2 H_4 O_2$, der Kohlensäure äquivalent, rwandeln würde, denn man hat

$$C_4 H_{12} O_2 = C_2 H_4 O_2 + C_2 H_2 H_6 \text{ oder } C_2 H_8.$$

So würde der Alkohol mit den Alkalien Sumpfgas bilden nnen und eine Verbindung, welche enthalten würde $C_2H_4O_2$, d da dieser Körper mit der Essigsäure isomerisch ist, so ürde er sich seinerseits in $C_1 H_4$ oder Sumpfgas und $C_1 O_2$ er Kohlensäure verwandeln. Nachdem ich in einem früheren rsuche gefunden hatte, dass Alkohol und Baryterde mir ein s lieferten, welches die Zusammensetzung des Sumpfgases sass, so konnte ich dem Herrn Pelouze erwiedern, dass ich

dieselben Resultate wie er erhalten hätte, wie es die Theorie der Typen voraussetzte.

Was ich heute, in Hrn. Stass und meinem Namen, mitgetheilt habe, ist durchaus diesen Ansichten nicht entgegen, denn die Gruppe $C_2H_4O_2$ erzeugt sich wirklich bei der Einwirkung des Kali's, nur ändert sie sich, der Substitution gemäss, in C_2O_4 um.

Ich bin weit entfernt zu läugnen, dass der Alkohol Sumpfgas liefern könne, und zwar, indem er die Gruppe $C_2H_4O_2$ entwickele; ich sage nur, dass diese Art der Zersetzung sich nicht in unseren Versuchen gezeigt habe, da sich $C_2H_4O_2$ in C_2O_4 und der Alkohol in Essigsäure verwandelt habe. Darin aber besteht nicht die Schwierigkeit, sondern nur in den Eigenschaften des Gases. Wenn uns der Alkohol Sumpfgas geliefert hat, gemengt mit andern Gasarten, so mussten diese die Eigenschaften besitzen, welche das Gas aus den essigsauren Salzen zeigt. Pelouze und Millon haben jedoch angegeben, dass ihr Gas aus dem Alkohol genau die Zusammensetzung des Sumpfgases besitze, aber Eigenschaften, die mit der Theorie der Typen unvereinbar seien. Dieser Gegenstand wird von mir selbst noch weiter untersucht werden.

XLII.

Ueber einen neuen Citronenäther.

Von

RICHARD FELIX MARCHAND.

Es ist ein bekanntes, mehrfach schon angewendetes und, wie man fast allgemein annimmt, ein vollkommen entscheidendes Mittel, sich über die wahre Constitution einer organischen Säure Gewissheit zu verschaffen, dass man ihre Verbindung mit dem Aethyloxyde untersucht. Die Fälle sind bekannt, wo man durch die Untersuchung dieser Verbindungen vollkommen seinen Zweck erreichte; es schien daher nichts natürlicher, als dass Hr. Dumas, um zu entscheiden, welches die wahre Zusammensetzung der wasserfreien Citronensäure sei, ob $C_4H_4O_4$ oder $C_{12}H_{10}O_{11}$, das citronensaure Aethyloxyd (Citronenäther) zerlegte. Hr. Dumas fand in der That in

alysen, deren Details nicht bekannt geworden sind, 52,3% hlenstoff und 7,2% Wasserstoff, Zahlen, welche allein mit der rmel $C_{12}H_{10}O_{11} + 3C_4H_{10}O$ in Uebereinstimmung zu brinn sind.

Diese Formel giebt nämlich folgende procentischen Werthe:

24C	1834,440	52,65
40H	249,590	7,16
14O	1400,000	40,19
	3484,030	100,00.

Früher schon hat Hr. Malaguti eine Analyse des Cinenäthers angestellt *(Journ. Bd. XI. S. 286)*, welche rchaus nicht mit dieser Angabe übereinstimmt; er fand nämh im Mittel von 2 Versuchen:

Kohle	51,05
Wasserstoff	7,29
Sauerstoff	41,66
	100,00.

Diese Zusammensetzung entspricht genau der Formel $_4H_4O_4 + C_4H_{10}O$, denn diese giebt:

8C	611,480	51,00
14H	87,356	7,29
5O	500,000	41,71
	1198,836	100,00.

Hr. Malaguti ist als ein so aufmerksamer Beobachter eschätzt, dass man in seine Untersuchungen das grösste Verauen zu setzen pflegt, und eben so wenig darf man annehen, dass Hr. Dumas ein nicht ganz reines Product untercht habe. 1½% Kohlenstoff ist gleichfalls eine zu grosse uantität, als dass sie der Beobachtung entgehen könnte.

Es war aus diesem Grunde sehr wahrscheinlich, dass nicht ur *eine*, sondern dass *mehrere* Aetherarten durch die Einwirung der Citronensäure und Schwefelsäure auf den Alkohol ntstehen könnten. Diess war um so wahrscheinlicher, da die Citronensäure schon allein die bekannten Veränderungen erleiet, und da aus ganz ähnlichen Gründen vermuthlich die ildung des Weinsteinäthers so schwer oder gar nicht gelingt.

Ich suchte, wenn eine solche Zersetzung zu Stande käme nd das neue Product aus der Säure im Stande wäre, sich mit em Aether zu vereinigen, diese Zersetzung noch weiter zu

reiten, und destillirte im Sandbade ein Gemenge von ½
Citronensäure, ½ Pfund Alkohol und ¼ Pfd. concentrirter S
felsäure. Das Gemenge wurde ungefähr 4 Stunden la
stillirt, während die übergegangene Flüssigkeit immer
zurückgegossen wurde. Zuletzt ging fast nur noch Sch
äther, mit wenig Alkohol vermischt, über, und die Mass
sich sehr dunkelbraun gefärbt. Durch Vermischen mit
sonderte sich eine grosse Menge ziemlich stark ge
Aethers ab, welcher mit Wasser gewaschen wurde,
nicht mehr sauer reagirte. In Alkohol gelöst, mit Thie
entfärbt und über Schwefelsäure unter der Luftpumpe
Weingeiste befreit, stellte er eine gelbliche Flüssigkeit
welche dem gewöhnlichen Citronenäther sehr ähnlich wa
Siedepunct lag über 230°, und sie konnte ohne Zersetzung
destillirt werden; daher war es auch unmöglich, das s
sche Gewicht des Dampfes zu bestimmen. In dem Hess
Apparat verbrannt, welcher sich namentlich zur Analyse
nicht ganz flüchtigen Flüssigkeiten eignet, gab sie fol
Resultate:

1) 0,370 Gr. gaben 0,750 Gr. Kohlensäure, 0,23
Wasser:

56,03[illegible] C 7,02[illegible] H.

2) 0,299 Gr. gaben 0,608 Gr. Kohlensäure, 0,18
Wasser:

56,23[illegible] C 6,90[illegible] H.

Berechnet man aus diesen Zahlen eine Formel, so
man $C_8 H_{12} O_4$, denn diese giebt:

8C	611,48	=	56,28
12H	74,87	=	6,89
4O	400,00	=	36,83
	1086,35.		

Es ist diess also eine Verbindung von Aethyloxyd m
ner Säure, welche die Zusammensetzung der Aconitsäure
sitzt $C_4 H_2 O_3$.

Es war zu erwarten, dass die Citronensäure, welche
allein durch die Einwirkung einer höheren Temperatur
Säure von dieser Zusammensetzung zu erzeugen im Stand
diese Säure auch bilden kann bei der Aetherification des
kohols unter Beihülfe von Schwefelsäure.

Wir sehen also, dass der Beweis, welchen Hr. Dumas der Zusammensetzung des von ihm untersuchten Aethers die Constitution der Citronensäure abzuleiten sucht, in der at kein Beweis ist; denn wir kennen in diesem Augenblicke Aetherarten, welche alle 3 auf den Namen eines Citronen-ıers Anspruch machen könnten. Der wahre Citronenäther ohne Zweifel der, welchen Hr. Malaguti zuerst untersucht t und der durch die Formel $C_4 H_4 O_4 + C_4 H_{10} O_1$ ausge-ückt wird. Der zweite Aether würde der des Hrn. Dumas in, welcher die Formel $C_{12} H_{10} O_{11} + 3C_4 H_{10} O_1$ repräsen-t. Der dritte würde der eben angeführte sein, den wir sei-r Zusammensetzung nach als eine Verbindung von Aethyl-yd mit Aconitsäure oder einer mit dieser isomerischen zu be-ıchten haben.

Wahrscheinlich ist es, dass sich alle diese 3 Aetherarten ıch einander bilden können und dass die letzterwähnte noch cht das letzte Product der Reaction ist; es gelang mir we-gstens, durch noch länger fortgesetzte Destillation, einen Aether n anderer Zusammensetzung zu erhalten, welcher sich am isten dem Brenzcitronenäther von Malaguti nähert.

0,301 Gr. desselben gaben bei der Analyse:

0,629 Gr. Kohlensäure und
0,197 Gr. Wasser.

Diess sind 57,78% Kohlenstoff, 7,27% H.

Die Formel $C_9 H_{14} O_4$ giebt:

9C	687,915	58,53
14H	87,356	7,43
4O	400,000	34,04
	1175,271	100,00.

Ein genaueres Studium der Veränderungen, welche die tronensäure durch die Einwirkung höherer Temperatur erlei-t, wird auch wahrscheinlich hierüber einen vollkommenen ufschluss liefern.

Nachschrift. Herr Crasso hat in dem Laboratorium des n. Prof. Liebig eine Untersuchung über diesen Gegenstand sgeführt und darin gleichfalls den eben angeführten Aether schrieben, den er, obwohl auf eine andere Weise, erhalten d analysirt hat. Wir theilen in Nachstehendem einen Auszug

aus seiner Abhandlung mit, welche eine jede fernere Unter-
chung über diesen Gegenstand überflüssig zu machen sche

XLIII.

Untersuchungen über das Verhalten der Citronensäure in höherer Temperatur und d daraus hervorgehenden Producte.

Von

GUSTAV LUDWIG CRASSO aus Meissen.

Auszug aus einer in den Annalen der Chemie und Pharmacie,
34. S. 53 enthaltenen Abhandlung.

Die über diesen Gegenstand vorliegenden Arbeiten v
danken wir Lassaigne, Dumas, Baup, Robiquet, Dal
ström und Berzelius.

Lassaigne *) entdeckte zuerst als Product der trock
Destillation der Citronensäure eine Brenzcitronensäure, deren Z
sammensetzung von Dumas **) bestätigt wurde. Boul
beobachtete später die Erzeugung von Aceton. Baup **
beschrieb 2 isomerische Säuren, eine in Wasser schwer
liche, von ihm *acide citricique*, und eine leicht lösliche, *a
citridique* genannt, welche letztere er mit der von Lassai
und Dumas untersuchten für identisch hielt. Die erstere
tersuchte er ausführlich, von letzterer führt er indessen
an, dass ihr Silbersalz krystallisirbar sei und 1 At. Wa
enthalte. Baup beobachtete zugleich, dass beim Erhitzen
Citronensäure bis zum Auftreten empyreumatischer Producte
dritte in dem Rückstande befindliche Säure sich bilde, we
er mit dem Namen *acide citridique* bezeichnete. Diese letz
Säure ist auch von Dahlström einer Untersuchung un
worfen worden, und Berzelius schloss aus dem Verha
des Natronsalzes derselben, dass sie Aconitsäure sei.

Aus Robiquet's †) gründlicher Arbeit geht endlich h

---

*) *Annal. de chim. et de phys. T. XXI. pag. 100.*
**) Ann. der Pharm. Bd. VIII. Heft 1.
***) Ann. der Pharm. Bd. XIX. Heft 1.
†) Ann. der Pharm. Bd. XXV. S. 146.

, dass sich bei der trocknen Destillation der Citronensäure
sser den obigen Producten noch Aceton, Kohlenoxyd und
hlensäure entwickele.

Aus dem Vorstehenden ergiebt sich zwar die Existenz
eier bei diesem Zersetzungsprocess auftretender Säuren, ohne
ss indess ein genügender Zusammenhang unter denselben, so
ie der Citronensäure, daraus zu entnehmen wäre.

Hr. Crasso wendete, da nach Robiquet's Beobachtung
e Citronensäure bei rascher Destillation nur wenig Rückstand
nterlässt, immer geringe Quantitäten von 70 bis 80 Gr. an,
elche in ungefähr 10 Minuten zerlegt wurden. Die Producte
urden in einem Liebig'schen Kühlapparat, der unmittelbar
die Retorte gebracht worden war, condensirt.

Die schmelzende Säure verliert zuerst unter starkem Auf-
allen Krystallwasser, bald zeigen sich weisse Nebel im Halse,
elche aus Aceton und Kohlenoxydgas bestehen. Unterbrach
an jetzt die Einwirkung der Hitze, so fand sich, dass der
ückstand fast nur Citronensäure war, und zwar lieferten bei
r Analyse der daraus abgeschiedenen Krystalle:

0,830 der bei 100° getrockneten Krystalle gaben 1,114
ohlensäure und 0,310 Wasser.

Diess entspricht folgender Zusammensetzung:

		Ber.	Gef.
12 At. Kohlenstoff	917,220	37,94	37,29
16 — Wasserstoff	99,836	4,13	4,15
14 — Sauerstoff	1400,000	57,93	58,56
	2417,056	100,00	100,00.

Diess ist genau die Formel der bei 100° getrockneten Ci-
onensäure, nämlich $C_{12}H_{10}O_{11} + 3H_2O$.

Ausserdem blieb noch eine kleine Quantität einer unkry-
allisirbaren Mutterlauge zurück, wenn die Citronensäure aus
em Rückstande herauskrystallisirt war.

Wird die Citronensäure weiter sehr rasch erhitzt, so neh-
en die weissen Nebel allmählig ab und die gasförmigen De-
illationsproducte verlieren ihre Entzündlichkeit. Eine saure
rblose Flüssigkeit geht über, welche viel Aceton enthält. So-
ald die weissen Nebel gänzlich aufhören, erkennt man an den
lartigen Streifen, welche an dem Halse der Retorte herabflies-
en, die Bildung eines neuen flüssigen Destillationsproductes.

Ein neuer Zersetzungsprocess tritt jetzt ein. Ob derselbe durch die höhere Temperatur bedingt werde, oder ob die Citronensäure eine gänzliche Umänderung erlitten habe, konnte nur aus der Untersuchung des Rückstandes hervorgehen. Sobald jene öligen Streifen sich zeigten, wurde der gelbliche Rückstand in wenig Wasser gelöst. Selbst nach mehreren Tagen zeigten sich bei sehr niedriger Temperatur keine Krystalle von Citronensäure. Die Flüssigkeit wurde bis zur Krystallhaut eingedampft, mit Aether übergossen, welcher sehr wenig unveränderte Citronensäure zurückliess und nach der Verdunstung eine Säure von körnig krystallinischem Aussehen hinterliess. Da ich mich überzeugt hatte, dass die krystallisirte Citronensäure, in Weingeist gelöst, keinen Aether bildet, wenn salzsaures Gas hineingeleitet wird, so wurde die aus der ätherischen Auflösung erhaltene Säure in 5 Theilen Alkohol aufgelöst, und so lange trocknes salzsaures Gas hineingeleitet, als dieses absorbirt wurde. Wasser schied daraus Aether als eine schwere ölige Flüssigkeit ab. Dieser wurde durch eine weingeistige Auflösung von Kalihydrat zerlegt, das gebildete Kalisalz mit essigsaurem Bleioxyd gefällt, der Niederschlag ausgewaschen und durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Die abfiltrirte Flüssigkeit, welche die Säure enthielt, wurde eingedampft und erstarrte zu einer blättrig-krystallinischen Masse. Eine ätherische Auflösung derselben hinterliess beim langsamen Verdunsten die freie, fast farblose Säure in warzig-körniger Form.

Die Elementaranalyse derselben gab die folgenden Resultate:

I. 0,484 gaben 0,728 Kohlensäure und 0,167 Wasser.
II. 0,476 — 0,715 — — 0,163 —

Diess entspricht in 100 Theilen:

	I.	II.
Kohlenstoff	41,58	41,53
Wasserstoff	3,83	3,80
Sauerstoff	54,59	54,67,

woraus sich folgende Zusammensetzung berechnet:

4 At. Kohlenstoff	305,74	41,84
4 — Wasserstoff	24,95	3,41
4 — Sauerstoff	400,09	54,75
	730,78	100,00.

Zur Ausmittelung des Atomgewichtes wurde das Silber-

: dieser Säure angewendet, dessen Darstellung weiter unten chrieben ist.

0,416 des bei 100° getrockneten Silbersalzes hinterliessen 268 Silber = 0,288 Silberoxyd; hieraus ergiebt sich als omgewicht der mit dem Silberoxyd verbundenen Säure die hl 645,18.

Durch das Silberoxyd ist ein At. Wasser ersetzt worden, d das berechnete Atomgewicht hat die Zahl 618,11; ihre rmel ist daher $C_4 H_2 O_3 + H_2 O$.

Die Säure stimmt so vollkommen mit der aus dem *Aco-'um Napellus* überein, dass daraus unzweifelhaft hervor-ht, die Aconitsäure sei als Brenzcitronensäure anzusehen; :e Bildung lässt sich auf folgende Weise erklären:

1 At. Aconitsäure	$C_4 H_4 O_4$
1 — Aceton	$C_3 H_6 O_1$
4 — Kohlenoxyd	C_4 — O_4
1 — Kohlensäure	C — O_2
1 At. wasserfreie Citronensäure	$C_{12} H_{10} O_{11}$.

Brenzcitronensäure und Aconitsäure bleiben als warzige este aus der ätherischen Auflösung zurück. Eine bestimmte orm war nicht zu entdecken. Sie ist leicht in Wasser, Aether d Alkohol auflöslich und schmilzt ohne Zersetzung; weiter hitzt, bildet sich eine neue Brenzsäure, ein empyreumatisches el, während eine schwarze, pechartige Masse zurückbleibt, e bei weiterer Erhitzung eine voluminöse Kohle zurücklässt*).

Der aconitsaure Aether bildet eine farblose Flüssigkeit von ewürzhaftem, dem Calmusöl ähnlichem Geruch, sehr bitter im eschmack. Spec. Gew. 1,074 bei 14°, Siedepunct 236°. In er Siedehitze wird der Aether grossentheils zerlegt, nur eine leine Menge geht unzersetzt über.

0,580 des rectificirten aconitsauren Aethyloxyds gaben bei er Analyse 1,161 Kohlensäure und 0,383 Wasser. Es be-teht also in 100 Theilen aus:

Kohlenstoff	55,34
Wasserstoff	7,33
Sauerstoff	37,33
	100,00.

*) Buchner d. J. machte an der aus *Aconitum Napellus* dar-gestellten Säure dieselbe Beobachtung.

Die Formel $\overline{At}$, Ae O giebt folgende Zahlen: *)

8 At.	Kohlenstoff	611,48	56,29
12 —	Wasserstoff	74,87	6,89
4 —	Sauerstoff	400,00	36,82
		1086,35	100,00.

Das Kalisalz war nicht deutlich krystallisirt zu erhal eben so das Ammoniak- und Natronsalz; sie sind leicht in W ser und Alkohol auflöslich.

Aconitsaurer Baryt bildet sich als gallertartiger Nie schlag, wenn ein Ueberschuss von Barytwasser zur fr Säure gesetzt wird. Er verwandelt sich nicht, wie Bu ner d. J. beobachtet hat, in krystallinische Blättchen, son bildet nach dem Trocknen eine amorphe Masse.

Das aconitsaure Silberoxyd erhält man als einen wei in Wasser nicht ganz unauflöslichen Niederschlag, wenn petersaures Silberoxyd mit einem auflöslichen Salze dieser S vermischt wird. Beim Erhitzen verbrennt es mit einer Verpuffung, wobei es blumenkohlähnlich auswächst.

Bei einer Elementarverbrennung wurde von 0,718 des bersalzes erhalten 0,382 Kohlensäure und 0,045 Wasser. Theile dieses Salzes enthalten aber nach der oben angegeb Bestimmung 69,21 Silberoxyd; die procentische Zusammen zung ist demnach:

Kohlenstoff	14,71
Wasserstoff	0,69
Sauerstoff	15,39
Silberoxyd	69,21.

Hieraus ergiebt sich die Formel $C_4 H_2 O_3 + Ag O$ c folgende Berechnung:

4 At.	Kohlenstoff	305,74	14,76
2 —	Wasserstoff	12,48	0,60
3 —	Sauerstoff	300,00	14,51
1 —	Silberoxyd	1451,61	70,13
		2069,83	100,00.

*) Man sieht, dass dieser Aether, den Hr. Crasso durch therification des Alkohols mittelst der Aconitsäure selbst un salzsauren Gases erhielt, genau derselbe ist, den ich aus der C nensäure auf die oben angeführte Weise dargestellt habe.

B. F. Md

Während sich die öligen Streifen am Halse der Retorte zeigen, entwickelt sich ausser Kohlensäure und Wasser eine ölige Flüssigkeit, die im ersten Destillat untersinkt und nach einiger Zeit zu einem krystallinischen Kuchen erstarrt. Man bemerkt dabei ein schaumiges Sieden der Masse, welche zugleich immer dunkler wird. Später zeigen sich gelbe Dämpfe, von einem empyreumatischen Oele herrührend. Die Destillation muss dann unterbrochen werden. Ich benutzte das saure, in einer trocknen Vorlage für sich aufgefangene Product. Nach der Destillation ist der Körper ölig, sinkt im Wasser zu Boden, scheidet sich aus demselben nur zum Theil wieder ab, wenn er damit geschüttelt wird; dieses wird dabei sehr sauer. Langsam erkaltet, bildet er sternförmige Krystalle, welche man durch Pressen zwischen Filtrirpapier bei 100° von der anhängenden Flüssigkeit befreit. Die letzten Spuren der ölartigen Flüssigkeit entfernt man dadurch, dass man die Krystalle zwischen neues Filtrirpapier bringt, welches mit absolutem Weingeiste getränkt ist.

Die so gereinigten farblosen Krystalle verlieren bei 100° nichts an ihrem Gewichte.

0,551 gaben 0,934 Kohlensäure und 0,232 Wasser. Diess giebt in 100 Theilen:

Kohlenstoff	46,86
Wasserstoff	4,67
Sauerstoff	48,47
	100,00.

Hieraus geht die von Baup für die Citricicsäure angegebene Formel hervor, nämlich:

5 At.	Kohlenstoff	382,17	46,62
6 —	Wasserstoff	37,43	4,56
4 —	Sauerstoff	400,00	48,82
		819,60	100,00.

Dieselbe Säure erhält man in Form einer krystallinischen Kruste, wenn das ölige Product der Destillation in dem doppelten Volumen absoluten Weingeistes aufgelöst und einige Stunden stehen gelassen wird. In der wässerigen Auflösung dieser so erhaltenen Säure bildeten sich beim langsamen Verdunsten der Flüssigkeit regelmässige Krystalle von derselben Form, wie sie Baup für die Citricicsäure angiebt.

Diese Säure ist also ein Zersetzungsproduct der Brenzcitronen- oder Aconitsäure; ich nenne sie daher statt Citricicsäure *Brenzaconitsäure* oder *Itaconsäure*. Man erhält sie, wenn die Aconitsäure in einer Retorte bis zum Sieden erhitzt wird, als eine ölige, schnell erstarrende Flüssigkeit in der Vorlage. Am bequemsten bekommt man sie, wenn man die Citronensäure in einer Retorte so erhitzt, dass nur der Boden derselben erwärmt wird. Das Destillat erstarrt beim Herausfliessen aus dem Kühlrohr und giebt, in Wasser aufgelöst, eine grosse Menge ziemlich reiner Krystalle. Durch Umkrystallisiren in Aether und Alkohol wird sie gereinigt.

0,556, bei 100° getrocknet, gab 0,937 Kohlensäure, 0,235 Wasser.

Kohlenstoff	46,580
Wasserstoff	4,676
Sauerstoff	48,744
	100,000.

Diess stimmt genau mit der schon oben angegebenen Formel $C_5 H_6 O_4$ überein.

Zur Bestimmung ihres Atomgewichtes wurde das Silbersalz, dessen Bereitung später angegeben ist, angewendet.

0,510 des bei 100° getrockneten Silbersalzes hinterliessen 0,318 Silber = 65,919 p. C. Silberoxyd. Hiernach ergiebt sich als Atomgewicht der mit dem Silberoxyd verbundenen Säure die Zahl 750,58, indem das Silberoxyd 1 At. Wasser ersetzt. Die theoretische Zusammensetzung der Itaconsäure lässt sich daher durch die Formel

$$C_5 H_4 O_3 + H_2 O$$

ausdrücken. Ihr aus diesem Verhältnisse hervorgehendes Atomgewicht im wasserfreien Zustande hat die Zahl 707,12, und ihr Symbol ist $\overline{It}$.

Bei der Bildung dieser Säure aus der Aconitsäure zerlegen sich 3 At. Aconitsäure in 2 At. Itaconsäure und in 2 At. Kohlensäure. $C_{12} H_{12} O_{12} = 2 (C_5 H_6 O_4) + C_2 O_4$.

Die Krystallform und die Eigenschaften der Itaconsäure hat bereits Baup unter dem Namen Citricicsäure beschrieben. Wird die Säure bis zum Siedepunct erhitzt, so bildet sich eine neue eigenthümliche Säure.

Der itaconsaure Aether ist von Malaguti schon unter-

cht. Er ist eine farblose Flüssigkeit von gewürzhaftem Ge-
h, bitterem Geschmack. Spec. Gew. 1,050 bei 15°, Siede-
ct 227°. Er destillirt fast unverändert über.

0,563 des rectificirten Aethers gaben 1,170 Kohlensäure
0,382 Wasser.

100 Theile enthalten daher:

Kohlenstoff	57,46
Wasserstoff	7,53
Sauerstoff	35,01
	100,00.

Die Formel $\overline{\text{It}}$, Ae O giebt die Zahlen: *)

9 At.	Kohlenstoff	687,915	58,58
14 —	Wasserstoff	87,356	7,43
4 —	Sauerstoff	400,000	34,09
		1175,271	100,00.

Die Salze hat Baup unter dem Namen citricicsaure Salze
chrieben; ich habe folgende untersucht.

Das Kalisalz ist in Wasser leicht auflöslich, krystallisirt in
nen glänzenden Blättern.

0,538 des lufttrocknen Salzes verloren bei 100° 0,039
asser = 7,08 p.C.

0,499 des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,259
hwefelsaures Kali = 28,06 p.C. Kali.

Diess giebt als Atomgewicht die Zahl 2101,99. Demnach
das bei 100° getrocknete Salz nach der Formel $2\overline{\text{It}}$, K O, H_2 O
sammengesetzt, woraus sich berechnet:

1 At.	Kali	589,92	27,87
2 —	Säure	1414,24	66,81
1 —	Wasser	112,48	5,32
		2116,64	100,00.

Der Wasserverlust von 7,08 p.C. ist für 1 At. Wasser höher
s er der Rechnung nach sein sollte, zu niedrig aber für 2 At.
as lufttrockene Salz hat daher die Formel $2\overline{\text{It}}$, KO, H_2 O
- aq.

Das neutrale Barytsalz krystallisirt in zarten sternförmigen

*) Es scheint diess also derselbe Aether zu sein, welchen ich
hen gleichfalls angeführt habe. R. F. Md.

Fäden, beim Erhitzen bläht es sich auf und verliert be kein Wasser.

0,515 des trocknen Salzes gaben 0,431 schwefe Baryt = 54,92 Baryt.

Das Atomgewicht des Salzes ist daher 1742,40; lässt sich die Formel $\overline{\mathrm{It}}$, Ba O + aq ableiten, die Be giebt:

1 At. Baryt	956,88	53,85
1 — Säure	707,12	39,80
1 — Wasser	112,48	6,35
	1776,48	100,00.

Das saure Salz bildet keine deutlichen Krystalle.

Das neutale Strontiansalz ist dem Barytsalz sehr ä verliert bei 100° nichts am Gewicht.

0,465 gaben 0,377 schwefelsauren Strontian = Strontian, Atomgewicht 1413,39. Die Formel $\overline{\mathrm{It}}$, Sr O giebt:

1 At. Strontian	647,29	44,13
1 — Säure	707,12	48,20
1 — Wasser	112,48	7,67
	1466,89	100,00.

Das Kalksalz wurde nicht in regelmässigen Krystall halten. Salpetersaures Silberoxyd bringt in der freien keinen Niederschlag hervor. Erst nach Zusatz von Am fällt die Verbindung als weisses, in heissem Wasser fa lösliches Pulver, welches ein Ueberschuss von Ammonia löst. Es verbrennt mit einer Art Verpuffung, wobei es v förmig auswächst.

0,510 gaben 65,919 p.C. Silberoxyd. Atomgewic Salzes 2202,12.

0,780 gaben 0,495 Kohlensäure, 0,086 Wasser.

Kohlenstoff	17,564
Wasserstoff	1,225
Sauerstoff	15,292
Silberoxyd	65,919
	100,000.

Die Formel $\overline{\mathrm{It}}$, Ag. O giebt folgende Zahlen:

5 At. Kohlenstoff	382,175	17,657
4 — Wasserstoff	24,959	1,154
3 — Sauerstoff	300,000	14,057
1 — Silberoxyd	1451,610	67,132
	2158,744	100,000.

Beim Erhitzen der Itaconsäure bildet sich eine neue, wel-
e ich *Citraconsäure* zu nennen vorschlage. Das ölige Pro-
ct der Destillation der Citronensäure wird bis zum Sieden er-
zt. Es gehen 2 Flüssigkeiten über, von denen die obere
asser, die untere die neue Säure ist. Destillirt man diese
ch einmal um, bis der Siedepunct constant ist, so erhält man
wasserfrei. Sie besitzt einen herben, sauren Geschmack,
kt im Wasser unter, ist erst nach längerer Zeit der Berüh-
ng darin vollständig auflöslich. Gleiche Volumina Wasser und
ure bilden eine sehr dicke Flüssigkeit. Spec. Gew. 1,247
i 14°. Sie verdampft schon bei 90°, siedet bei 212°.

0,678 der vollkommen wasserfreien Säure gaben 1,330
hlensäure und 0,225 Wasser.

Diess giebt in 100 Theilen:

Kohlenstoff	54,24
Wasserstoff	3,67
Sauerstoff	42,09
	100,00.

Hiernach berechnet sich:

5 At. Kohlenstoff	382,17	54,12
4 — Wasserstoff	24,95	3,53
3 — Sauerstoff	300,00	42,35
	707,12	100,00.

Zur Ausmittelung ihres Atomgewichts wurden das was-
erfreie Silber-, Blei- und Barytsalz verwendet. Die Darstel-
ung dieser Salze ist unten angegeben.

I. 0,404 Silbersalz gaben 0,251 Silber = 66,70 p.C. Sil-
eroxyd. Diess giebt als Atomgewicht die Zahl 724,17.

II. 0,551 neutrales citraconsaures Bleioxyd hinterliessen
beim Verbrennen 0,355 Rückstand. Dieser bestand aus 0,144
Metall und 0,211 Bleioxyd; darnach berechnet sich der Gehalt
an Bleioxyd auf 66,60. Hieraus folgt als Atomgewicht die
Zahl 699,51.

III. 0,631 neutraler citraconsaurer Baryt gaben 0,550 schwe-

felsauren Baryt = 57,21 Baryt. Hiernach berechnet si[...] Zahl 715,40. Die theoretische Formel ist daher $C_5 H_4 O_[...]$ Atomgewicht also dasselbe wie das der Itaconsäure 7[...] Symbol $\overline{Ct}$. An der feuchten Luft zieht sie schnell Wass[...] erstarrt zu einem krystallinischen Körper, welcher späte[...] fliesst, indem er fortwährend Wasser anzieht. Bei 50[...] trocknet und zwischen Fliesspapier ausgepresst, kann m[...] Krystalle rein erhalten. Sie sind vierseitige Säulen, löse[...] in jedem Verhältniss in Wasser, sehr leicht in Alkohol u[...] ther auf. Bei 80° schmelzen sie, darüber verdampfen si[...] ständig, indem zuerst Wasser, sodann die wasserfreie [...] übergeht.

0,794 der reinen Krystalle gaben 1,331 Kohlensäu[...] 0,329 Wasser, sie enthalten mithin in 100 Theilen:

Kohlenstoff	46,24
Wasserstoff	4,60
Sauerstoff	49,16.

Berechnet man hiernach

5 At. Kohlenstoff	382,17	46,62
6 — Wasserstoff	37,43	4,56
4 — Sauerstoff	400,00	48,82
	819,60	100,00,

so erhält man als theoretischen Ausdruck ihrer Zusamme[...] zung die Formel $C_5 H_4 O_3 + H_2 O$.

In den Salzen wird also 1 At. Wasser ersetzt, mit [...] nahme des Ammoniaks, welches wasserfrei sich mit der [...] serfreien Säure vereinigt.

Die Citraconsäure konnte nicht durch Wasser im A[...] blicke des Freiwerdens aus ihren Verbindungen in Itacon[...] verwandelt werden. Es ist kein Zweifel, dass sie diesel[...] welche Robiquet beschrieben und analysirt hat.

Das citraconsaure Aethyloxyd wurde wie das aconi[...] dargestellt, seine Eigenschaften stimmen genau mit dem it[...] sauren. 0,328 des rectificirten Aethers lieferten bei der [...] lyse 0,685 Kohlensäure und 0,222 Wasser; darnach ergieb[...] die procentische Zusammensetzung:

Kohlenstoff	57,74
Wasserstoff	7,51
Sauerstoff	34,75
	100,00.

Formel $\overline{Ct}$, Ae O giebt folgende Zahlen:

9 At.	Kohlenstoff	687,915	58,53
14 —	Wasserstoff	97,356	7,43
4 —	Sauerstoff	400,000	34,04
		1185,271	100,00.

asserfreies Ammoniak wird von der wasserfreien Säure Wärmeentwickelung stark absorbirt. Das Ganze bildet eine gelbe zähe Masse, die nach dem Erkalten glasar- ide wird, leicht in Alkohol und Wasser löslich und hy- isch ist.

0,586, über Schwefelsäure getrocknet, gaben 1,001 $\ddot{C}$ 303 $\dot{H}$.

0,575 derselben Substanz gaben 0,989 $\ddot{C}$ und 0,281 $\dot{H}$.

I. 0,704 gaben 68 CCM. Stickstoff bei 15°, 0,74 M. B. 60 p. C.N.

	I.	II.
Kohlenstoff	47,23	47,90
Wasserstoff	5,74	5,42
Stickstoff	11,60	11,60
Sauerstoff	35,43	35,08
	100,00	100,00.

ie Formel 2 $\overline{Ct}$, N_2H_6 giebt folgende Zahlen:

10 At.	Kohlenstoff	764,28	46,92
14 —	Wasserstoff	87,35	5,36
2 —	Stickstoff	177,04	10,88
6 —	Sauerstoff	600,00	36,84
		1628,67	100,00.

Vird das wasserfreie Salz in Wasser aufgelöst, so kry- rt es in kleinen glänzenden Blättchen. Dieselbe Verbin- erhält man durch Neutralisation der Säure mit wässeri- Ammoniak. 0,555 des lufttrocknen Salzes gaben 0,823 0,306 $\dot{H}$. Der Stickstoff verhielt sich zu der Kohlen- wie 1 zu 10 und wie 1 zu 9. Hieraus folgt 10 At. Koh- f auf 2 At. Stickstoff, also:

Kohlenstoff	41,01
Wasserstoff	6,12
Stickstoff	9,16
Sauerstoff	43,71
	100,00.

Hieraus berechnet sich:

10 At. Kohlenstoff	764,28	39,55
18 — Wasserstoff	112,31	5,81
2 — Stickstoff	177,04	9,16
8 — Sauerstoff	800,00	45,48
	1853,63	100,00.

Das lufttrockene, saure krystallisirte Salz ist also
$N_2 H_8 O$, $H_2 O$.

Das neutrale Kalisalz ist leicht in Wasser auflöslich,
net zu einer pulverigen Masse ein; das saure bildet
glänzende, blättrige, in Wasser leicht lösliche Krystalle.

Das saure und neutrale Natronsalz trocknet zu einer
sen pulverförmigen Masse ein.

Das saure Talkerdesalz bildet einen durchscheinenden,
lig-krystallinischen, in Wasser leicht löslichen Körper.

Das neutrale Kalksalz ist eine in Wasser leicht auflö
amorphe Masse, welche efflorescirt. Das saure Salz kry
sirt in Säulen des 2 und 1gliederigen Systems.

0,753 des lufttrocknen Salzes gaben 0,287 schwef
ren Kalk = 16,21 p.C. Kalk. Darnach berechnet sich f
Atomgewicht des Salzes die Zahl 2249,19.

Die Formel 2 $\overline{Ct}$, CaO, H_2O + 3 aq. giebt folgend
sammensetzung:

1 At. Kalk	365,02	16,37
2 — Säure	1414,24	63,44
1 — Hydratwasser	112,48	5,04
3 — Krystallwasser	337,44	15,15
	2229,18	100,00.

Wird das Salz bei 100° getrocknet, so zerfällt es zu
sem Pulver und verliert 6,64 p.C. Wasser, was 1 At
spricht, denn von 0,753 fand ein Gewichtsverlust von 0,05

0,703 desselben bei 100° getrockneten Salzes gaben
schwefelsauren Kalk = 16,95 p.C. Kalk. Das Atomge
des Salzes hiernach berechnet ist = 2099,70.

Nach der Formel 2 $\overline{Ct}$, CaO, H_2O + 2 aq. müsst
halten worden sein:

… Kalk	365,02	17,22
— Säure	1414,24	66,81
— Hydratwasser	112,48	5,31
— Krystallwasser	224,96	10,66
	2116,70	100,00.

…alz einer Temperatur von + 120° ausgesetzt, …,54 p. C., was 3 At. Wasser entspricht. …en hierbei 0,117 Wasser.

…bei 120° getrockneten Salzes gaben 0,287 …Kalk = 18,79 p. C. Kalk. Hieraus folgt als … Zahl 1899,50.

…Formel 2 $\overline{Ct}$, CaO, H_2O berechnet sich:

… Kalk	365,02	19,29
— Säure	1414,24	74,75
— Hydratwasser	112,48	5,96
	1891,74	100,00.

…itzen bis zu 140° schwärzt sich das saure Salz, …ure verliert. Vor dem Verbrennen bläht es sich …nen Masse auf.

…rale Barytsalz ist ein weisses krystallinisches Pul… …in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich. Seine …t, Ba O.

		Ber.	Gef.
At. Baryt	956,88	57,49	57,21
— Säure	707,12	42,51	42,79.

…aure Salz krystallisirt in grossen festen Warzen, aus …denglänzenden Krystallen bestehend; bläht sich beim …n auf; verliert bei 100° kein Wasser.

0,766 wurde 0,432 schwefelsaurer Baryt = 37,01 …alten, die Atomenzahl des Salzes ist hiernach 2585,39. …s giebt nach der Formel 2 $\overline{Ct}$, Ba O, H_2O + aq. … Zahlen:

1 At.	Baryt	956,88	36,86
2 —	Säure	1414,24	55,74
1 —	Hydratwasser	112,48	3,70
1 —	Krystallwasser	112,48	3,70
		2596,08	100,00.

Das neutrale Strontiansalz effloresцirt stark und konnte

Hierau

Das lu k

N_2H_8O, H

Das ne

net zu ein

glänzende, b

Das sa

sen pulverfö

Das sa

lig-krystallin

Das ne

amorphe Ma

sirt in Säule

0,753

ren Kalk =

Atomgewicht

Die Fo

sammensetzu

Wird

sem Pulve

spricht, d

0,70:

schwefels

…36

…i Ket

…den.

dieser Krystalle verloren hierbei 0,007 Wasser und
0,098 Silber = 63,02 p. C. Silberoxyd; das Atom-
Salzes hat hiernach die Zahl 2303,42. Diess giebt
eilen:

Silberoxyd	63,02	
Säure	32,78	
Wasser	4,20.	

der Formel $\overline{Ct}$, AgO + aq. berechnet sich:

1 At. Silberoxyd	1451,61	63,91
1 — Säure	707,12	31,14
1 — Wasser	112,48	4,95
	2271,21	100,00

uflösung des Salzes in wässerigem Ammoniak trock-
cuum über Schwefelsäure zu einer durchsichtigen zä-
e, welche in Wasser leicht löslich ist.

Bleioxyd bildet die Säure drei neutrale und ein basi-
z. Wird zu einer wässerigen Auflösung der Säure,
Ammoniak enthält, neutrales essigsaures Bleioxyd ge-
entsteht ein voluminöser Niederschlag, welcher in ko-
Vasser ein wenig auflöslich ist und sich meist in kry-
Pulver verwandelt. Diess wird kochend heiss fil-
kochendem Wasser ausgewaschen. Bei 100° ver-
chts, darüber erhitzt, schwärzt es sich und verbrennt
enthält 66,6 p. C. Bleioxyd, Atomgew. 2094,01.
Formel $\overline{Ct}$, PbO giebt folgende Zusammensetzung:

1 At. Bleioxyd	1394,50	66,30
1 — Säure	707,12	33,70
	2101,62	100,00.

der kochend abfiltrirten Flüssigkeit fällt beim Erkalten
es voluminöses Pulver, das in kaltem Wasser wenig,
n sehr leicht auflöslich ist. Getrocknet zeigt es nichts
isches und bläht sich vor dem Verbrennen auf.

95 des lufttrockenen Salzes hinterliessen 0,033 Blei
85 Bleioxyd = 0,0605 Bleioxyd = 63,68 p. C. Das
gefundene Atomgewicht ist 2189,81.

h der Formel $\overline{Ct}$ PbO + aq. ist die berechnete Zu-
etzung:

1 At. Bleioxyd	1394,50	63,12
1 — Säure	707,12	31,93
1 — Wasser	112,48	4 95
	2214,10	100,00.

Setzt man zu neutralem citraconsaurem Ammoniak neu les essigsaures Bleioxyd, so entsteht ein voluminöser, galler tiger Niederschlag, der sich beim Erhitzen der Flüssigkeit w der auflöst, nach einigen Augenblicken aber als unlösliches k stallinisches Pulver sich wieder abscheidet. Er ist das besch bene wasserfreie Bleisalz. Trocknet man indessen den Nied schlag, ohne ihn vorher erwärmt zu haben, so erhält man nen durchsichtigen, gelblichen, gummiartigen Körper, wel bei 100° unter Wasserverlust undurchsichtig wird; vor Verbrennen bläht er sich auf.

0,776 verloren bei 100° 0,072 Wasser = 9,27 p.C. hinterliessen 0,463 Bleioxyd = 59,66 p. C. Die Atomen ist hiernach 2337,49.

Diess giebt in 100 Theilen:

Bleioxyd	59,66
Säure	31,07
Wasser	9,27
	100,00.

Aus der Formel $\overline{Ct}$, Pb O + 2 aq. geht hervor:

1 At. Bleioxyd	1394,50	59,89
1 — Säure	707,12	30,45
2 — Wasser	224,96	9,66
	2326,58	100,00.

Das basische Salz wird durch die Fällung eines neutr oder sauren citraconsauren Salzes mit basisch-essigsaurem B oxyd erhalten; ein weisses, in Wasser fast unlösliches krys linisches Pulver.

1,326 gaben 0,712 Blei und 0,238 Bleioxyd = 1, Bleioxyd; diess entspricht 79,48 p.C. Das gefundene At gewicht ist daher 3509,09.

Die berechnete Zusammensetzung nach der Formel $\overline{Ct}$, 2 I ist:

		Ber.	Gef.
2 At. Bleioxyd	2789,00	79,77	79,48
1 — Säure	707,12	20,23	20,52
	3496,12	100,00	100,00.

Das Zinn- und Quecksilberoxydulsalz sind weisse, in Was-
: schwer lösliche Niederschläge, das neutrale Nickeloxydsalz
ıe grüne gummiartige Masse; das saure Salz bildet grüne
·usten. Das Kobaltoxydsalz ist roth, körnig, krystallinisch.
ıs Manganoxydulsalz ist eine undurchsichtige zähe Masse. Ei-
noxydhydrat wird von der Säure schwer aufgelöst.

Die Eigenschaften der Citraconsäure zeigen deutlich, dass
: mit Baup's Citribicsäure identisch sei. Es wurde indes-
n diese aus der unkrystallisirbaren Mutterlauge der Itacon-
ure durch essigsaures Bleioxyd ausgefällt und das Salz durch
:hwefelwasserstoff zerlegt. Die abgeschiedene Säure zeigt die
igenschaften der Citraconsäure. Eine Analyse des Aethers
:rselben gab die Zusammensetzung $C_7 H_{14} O_4$.

Die gleichzeitige Bildung der Säure mit der der Itacon-
ure aus der Aconitsäure wird durch die leichte Zersetzbarkeit
:r Itaconsäure genügend erklärt.

Es ergiebt sich, dass die Citronensäure durch die erhöhte Tem-
:ratur vier deutlich unterschiedene Zersetzungsperioden zeigt.
ie erste reicht vom Schmelzpuncte der Säure bis zur Gasent-
ickelung; während dieser wird Krystallwasser abgeschieden.
ie zweite Periode beginnt mit Entwickelung von Aceton und
ohlenoxydgas; dabei entsteht Brenzcitronen- oder Aconitsäure.
iese wird in der folgenden Periode unter Bildung von Koh-
:nsäure und Brenzaconit- oder Itaconsäure zerlegt. In der vier-
:n Periode entsteht ein empyreumatisches Oel und der Rück-
:and wird verkohlt. Es entstehen also 3 verschiedene Säuren
ı bestimmter Reihefolge. Die erste ist die Aconitsäure oder
igentliche Brenzcitronensäure, die sich in der Natur fertig ge-
ildet findet. Die zweite, die Itacon- oder Brenzaconitsäure,
'elche sich leicht in die dritte isomere, Citraconsäure, umändert.

Vermuthlich ist die Aconitsäure eine dreibasische, die Ita-
on- und Citraconsäure jedoch eine zweibasische.

Wird ein Gemisch aus 4 Theilen citronensaurem Kalk und
Theil Kalkhydrat destillirt, so erhält man Wasser, Aceton
nd ein braunes öliges Destillat, welches weiter untersucht wer-
:n wird.

XLIV.

Einwirkung des Chlors auf einige thierische Substanzen.

Von

G. J. MULDER.

(Vom Verf. mitgetheilt aus dem *Bull. de Néerland.*)

I. Einwirkung des Chlors auf das Proteïn.

Die Untersuchungen über das Proteïn, mit welchen ich mich seit einiger Zeit beschäftige, sind bei Weitem noch nicht erschöpft. Ohne Zweifel gehört dieser Körper zu den interessantesten, welche man in der Natur antrifft. Er scheint die Grundlage einer grossen Reihe von eigenthümlichen Körpern zu bilden, sowohl des thierischen als des Pflanzenorganismus. Man kann ihn betrachten als den Fundamentalkörper, von dem zahlreiche andere Verbindungen des organischen Reiches ausgehen. In der Note, welche ich in diesem Augenblick mittheile, werde ich von den Untersuchungen über die Einwirkung des Chlors auf das Proteïn Rechenschaft geben. Ich erhielt ein unerwartetes Resultat, wie es auch der Leim lieferte, als ich ihn demselben mächtigen Agens unterwarf. Es wird durch Chlor nicht zersetzt, sondern verbindet sich eben so wie der Leim mit chloriger Säure; die Verbindung, welche entsteht, kann nur durch folgende Formel ausgedrückt werden. $C_{40} H_{62} N_{10} O_{12} + Cl_2 O_3$ oder 1 At. Proteïn und 1 At. chloriger Säure.

Um das Atomgewicht des Proteïns mit Gewissheit zu bestimmen, gebe ich den Verbindungen desselben mit Säuren den Vorzug, nachdem ich mich lange Zeit vergeblich bemüht hatte, es durch seine Verbindungen mit den Metalloxyden festzustellen; ich habe gesehen, dass dieses nicht möglich ist. Die Menge der Säure, welche das Proteïn aufnimmt, ist sehr viel grösser und der Körper wird durch sie nicht verändert, befindet sich vielmehr mit ihnen in natürlichen Verbindungen. Wenn das schwefelsaure Proteïn auch noch etwas freien Schwefel enthält, welcher sich in dem Eiweiss und dem Faserstoff befindet, die man angewendet hat, um das Proteïn darzustellen, so enthält es doch eine so grosse Menge Schwefelsäure, dass der Fehler, welcher daraus entsteht, kaum zu entdecken ist. Eine gerin

erunreinigung indessen des Silber- oder Blei-Proteats, weles gewöhnlich eine Quantität phosphorsaure Kalkerde enthält d dessen man sich früher bediente, macht die Resultate der ıalyse dieses Salzes unsicher, so dass die Folgerung, welche ın daraus ziehen wollte, zweifelhaft sein würde, wenn sie r auf dieser Analyse beruhte.

Die Verbindung der chlorigen Säure mit dem Proteïn scheint zweifelhaft die zu sein, welche gestattet das genaueste Reltat zu erlangen. Durch das Chlor scheiden sich aus dem oteïn vollständig der Schwefel und der Phosphor, die phosorsaure Kalkerde u. s. w. ab. Das Chlor selbst, welches in r Verbindung enthalten ist, kann mit der höchsten Schärfe stimmt werden. Die Verbindung selbst lässt sich sehr gut swaschen, bietet also Alles dar, was man von einer gut geldeten Verbindung wünschen kann.

Das Resultat gegenwärtiger Analyse scheint mir ausserdem bestätigen, dass die Sulphoproteïnsäure wirklich eine wasrfreie Verbindung ist, von $C_{40}\ H_{62}\ N_2\ O_{12} + S\ O_3$.

Ich wählte zuerst das Hühnereiweiss, um die Einwirkung s Chlors auf das Proteïn zu untersuchen; das Eiweiss wurde t Wasser gemischt, filtrirt und mit Chlor behandelt, welches Auflösung in Gasform durchstrich. Es entwickelte sich in Gas, aber nach einigen Augenblicken bildeten sich weisse ocken, welche mehr und mehr zunahmen. Nachdem der Gasrom einige Stunden lang unterhalten worden war, wurde die Flüsgkeit klar und der Niederschlag setzte sich zu Boden. Dier wurde abfiltrirt und entwickelte nun den Geruch nach chloger Säure. Er ist leicht auszuwaschen; die durchgehende lüssigkeit ist stark sauer. Das Waschen wurde 72 Stunden ang fortgesetzt und das Wasser war jetzt ganz ohne Wirkung gegen blaues Lakmuspapier; salpetersaures Silberoxyd hingegen wurde augenblicklich niedergeschlagen, obgleich das Waschen noch lange Zeit nachher fortgesetzt worden war, nachdem die durchgehende Flüssigkeit sich neutral zeigte. Der Silber-Niederschlag verschwand theilweise, wenn man ihn mit Salpetersäure kochte. Man kann daraus abnehmen, dass die neue Verbindung nicht vollständig unlöslich in Wasser ist. Nachdem der chlorhaltige Niederschlag gewaschen und zwischen Filtrirpapier ausgepresst worden war, trocknete ich ihn bei 80°

Er zog sich zusammen und hauchte eben so wie das coag lirte Eiweiss, das gerbsaure Proteïn u. s. w. Wasser aus, w man sie hat ausgepresst. Bei dieser Temperatur entwic sich noch eine kleine Quantität chloriger Säure; ist diess v über, so erhält man eine constante Verbindung. Die Fa ist gelblich-weiss; nachher wurde sie noch bei 100° getrock

Auf einem Platinblech verbrannt, hinterlässt sie ke Reste. Sie schwillt auf, schmilzt und entwickelt Gasarten; Geruch, welchen man wahrnimmt, während der Verbrenn hat grosse Aehnlichkeit mit dem des Saffrans. In Folge darin enthaltenen Chlors schreitet die Verbrennung sehr la sam fort. Die untersuchte Substanz, welche bei 100° getro net worden war, war durch 2 verschiedene Bereitungen darges Die Analyse wurde ausgeführt mit Bleioxyd und Kupfero während chlorsaures Kali in den hintern Theil der Verbr nungsröhre gebracht wurde.

I. 0,327 gaben 0,574 $\ddot{C}$ und 0,181 $\dot{H}$.

1,050 in Ammoniak gelöst, sodann mit salpetersaurem Sil oxyd vermischt und so lange mit Salpetersäure geko bis jede Gasentwickelung aufgehört hatte, gaben 0, Chlorsilber; diess entspricht 0,12289 chloriger Säu

0,442 gaben N bei 21°, 75 und 763,8Mm. 70 CC.
22° 763,9 123 -

II. 0,200 gaben 0,353 $\ddot{C}$ und 0,113 $\dot{H}$.

1,700 gaben 0,459 Chlorsilber oder 0,1899 chlorige Säu

Der Stickstoff und die Kohlensäure, welche während Verbrennung durch Kupferoxyd und Bleioxyd erhalten wor waren, befanden sich im Verhältniss von 9,5 zu 77,5 dem nach, d. h. wie 1 : 8.

Daraus folgt:

	I.	II.	At.	Berechnung
Kohlenstoff	48,54	48,80	40	48,76
Wasserstoff	6,15	6,28	62	6,16
Stickstoff	14,08	14,13	10	14,11
Sauerstoff	19,53	19,62	12	19,13
Chlorige Säure	11,70	11,17	1	11,84.

Unter dem Einfluss des Chlors auf das feuchte Proteïn dieses also nicht zersetzt worden, sondern es hat sich, wi scheint, ganz allein auf Kosten des Wassers chlorige Säure

bildet, welche sich mit dem Proteïn vereinigt hat. Es ist diess ein neues interessantes Beispiel einer organischen Substanz, welche sich in dem thierischen Körper befindet und eine so grosse Menge von neuen Verbindungen erzeugt und dabei einem so kräftigen Agens wie das Chlor es ist, zu widerstehen vermag.

Die Identität des Proteïns des Eiweisses der Eier mit dem des Faserstoffes und des Käsestoffes, die ich früher schon durch meine Versuche ausser Zweifel gesetzt zu haben glaube, erscheint ganz augenscheinlich in der Bildung derselben chlorigsauren Verbindung, welche wir so eben untersucht haben.

Ich löste Käsestoff, welcher auf die *Journ. Band* 17. S. 333 beschriebene Weise dargestellt worden war, und den gereinigten Faserstoff in Ammoniak auf*). Die filtrirte Flüssigkeit wurde verdampft, um den Ueberschuss von Ammoniak daraus zu entfernen. Wenn man einen Gasstrom von Chlor durch diese Auflösungen hindurch leitet, so bilden sich weisse Flocken, welche man durch Filtration abscheidet, sorgfältig auswäscht und mit Vorsicht trocknet. Hat man sie bei 100° gut ausgetrocknet, so hat man sowohl bei dem Käsestoff als bei dem Faserstoff dieselbe Verbindung erhalten, welche das chlorigsaure Proteïn des Eiweisses darstellt.

I. 0,295 aus dem Fibrin gaben 0,530 C̈, 0,161 Ḣ.
0,680 gaben 0,190 Chlorsilber.
0,280 aus einer anderen Bereitung gaben 0,497 C̈. und 0,158 Ḣ.

II. 0,470 aus Käsestoff bereitet gaben 0,836 C̈, 0,270 Ḣ.
0,790 gaben 0,234 Chlorsilber.
0,314 gaben 0,558 C̈, 0,180 Ḣ.

Diess giebt:

	I.		II.	
Kohlenstoff	48,74	49,00	49,17	49,14
Wasserstoff	6,06	6,27	6,39	6,37
Stickstoff				

*) Man darf hierzu nur absolut weissen Faserstoff anwenden; die kleinste Quantität Blutroth, welche der Substanz anhängt, macht das Resultat des Versuches vollständig falsch (siehe weiter unten). Man erhält reinen Faserstoff, wenn man das gut ausgewaschene Fibrin mit Alkohol auszieht, welcher ein wenig Ammoniak enthält. Dieses löst das Blutroth auf, welches sehr schwer durch Waschen allein entfernt werden kann.

Sauerstoff
Chlorige Säure 11,56 12,27.

Die Uebereinstimmung dieser Resultate, so wie die der Eigenschaften der chlorigsauren Verbindungen dieser verschiedenen Arten von Proteïn, entfernen, wie ich hoffe, jeden Rest eines Zweifels, den man über die Identität des Proteïns von so verschiedenem Ursprunge haben könnte.

Ich muss erwähnen, dass die angeführten Chloride nicht gut allein mit Kupferoxyd verbrannt werden können, wegen der Schwierigkeit, mit welcher sie verbrennen, eine Eigenschaft, die sich bei jeder ähnlichen Substanz, welche Chlor enthält, zeigt. Ich habe sie der Analyse unterworfen, indem ich Kupferoxyd mit Bleioxyd vermischte, um das Chlor darin zurückzuhalten; auf den Grund der Verbrennungsröhre brachte ich chlorsaures Kali, gemischt mit Kupferoxyd, endlich hatte ich vor das Gemenge von Kupferoxyd und der organischen Substanz wie gewöhnlich eine Lage metallisches Kupfer gebracht.

Diese Vorsichtsmaassregeln, welche meist überflüssig sind, schienen mir indess unerlässlich bei Untersuchungen der in Rede stehenden Körper, um durchaus genaue Resultate zu erlangen. Der Faserstoff, das Eiweiss u. s. w. mit Kupferoxyd allein verbrannt, geben schon für sich einen Verlust an Kohlenstoff.

Bevor wir die Eigenschaften der neuen Verbindung untersuchen, welche wir *proteïnchlorige Säure* nennen können (*Acide chloreuxprotéique*) wollen wir zu der Prüfung der Flüssigkeit übergehen, welche von dem chlorigen Niederschlag des Eiweisses abfiltrirt ist.

Diese ist klar, sehr sauer, stösst den Geruch nach chloriger Säure aus, aber enthält nur eine kleine Quantität davon. Sättigt man sie mit Ammoniak, so sieht man kaum einige Bläschen Stickstoff sich daraus entwickeln. Gesättigt und abgedampft giebt sie eine grosse Menge Salmiak. Es folgt daraus, dass durch das Chlor das Wasser zersetzt wird, das Proteïn sich mit der chlorigen Säure verbindet und Chlorwasserstoffsäure abscheidet, welche in der Flüssigkeit bleibt.

Ausser dem Salmiak findet man in dem Rückstand, nach der Verdampfung des Wassers, Salze, welche mit dem Proteïn in dem Eiweiss, dem Käsestoff, dem Faserstoff u. s. w. verbunden gewesen waren. Aber es befindet sich noch eine andere

bstanz in sehr geringer Menge darin, welche in kaltem Alhol unlöslich ist und als ein dunkelbraunes Pulver erscheint.

Wenn man die Flüssigkeit, welche man von den Flocken r proteïnchlorigen Säure abfiltrirt hat, mit Kreide sättigt und e Auflösung abdampft, so erhält man eine braun gefärbte üssigkeit, in der sich eine sehr grosse Menge Chlorcalcium findet und eine sehr kleine Menge der braunen, in Alkohol löslichen Substanz, welche ungefähr $\frac{1}{50}$ bis $\frac{1}{60}$ des chlorigen ederschlags nur beträgt und ohne Zweifel durch eine kleine enge proteïnchloriger Säure gebildet worden ist, welche nicht llig unlöslich ist. Sie besitzt die Eigenschaften des Humin's.

Man kann also annehmen, dass durch die Einwirkung des hlors auf das Eiweiss das Proteïn nicht zersetzt wird, wohl ber das Wasser, dass sich Chlorwasserstoffsäure und chlorige äure bildet, welche letztere sich mit dem Proteïn in constantem erhältnisse vereinigt.

Die getrocknete proteïnchlorige Säure erscheint in Form es strohgelben Pulvers, welches sich, wie Proteïnschwefelure, fettig anfühlt. Sie ist unlöslich in Alkohol und Aether d fast völlig unlöslich in Wasser. Sie löst sich, ohne sich zu färn, in concentrirter Schwefelsäure. Fügt man Wasser hinzu, so llen weisse Flocken nieder, wie bei dem Proteïn selbst, aber e neue Verbindung ist nicht fest, wie die Proteïnschwefelsäure. e Salpetersäure löst sie bei gewöhnlicher Temperatur nach igen Tagen auf und verwandelt sie nicht in Xanthoproteïnure. Die Theilchen, welche am meisten der auflösenden Kraft er Salpetersäure widerstehen, bleiben völlig weiss. Die Chlorwasrstoffsäure verwandelt sie in der Kälte nicht in Huminsäure, wie s bei dem Proteïn der Fall ist. Nach einigen Tagen wird sie nz zu einer farblosen Flüssigkeit aufgelöst.

In Barytwasser ist die proteïnchlorige Säure auflöslich. Wenn an sie in der Kälte mit einander vermischt und einen Strom ohlensäure hindurchstreichen lässt, die Flüssigkeit erhitzt und trirt, so geht sie farblos durch das Filter und lässt beim Abampfen einen Rückstand, welcher eine organische Substanz, ryt und Chlor enthält. Die barythaltige Auflösung wird rch salpetersaures Kupferoxyd und Zinkoxyd in Flocken erschlagen, eben so durch essigsaures Bleioxyd und Alkohol. nige dieser Niederschläge habe ich untersucht.

Die proteïnchlorige Säure ist unter Entwickelung von lem Stickstoff in Ammoniak auflöslich. Die ammoniakali Auflösung giebt abgedampft bis zur Trockne einen Rückst welcher in heissem Wasser auflöslich ist; Alkohol schlägt dieser Auflösung eine neue organische Substanz nieder, w rend Salmiak in der Auflösung bleibt. Der gebildete Nie schlag ist auflöslich in Wasser und wird aus diesem d Alkohol nur in der Siedhitze gefällt. Der flockige, auf d Weise gebildete Niederschlag wurde filtrirt, mit Alkohol waschen und bei 130° getrocknet. Er stellt das Oxy-Proteïn

Oxy-Proteïn.

Dieser Körper erscheint in Gestalt eines gelben Pulv Um ihn von dem Salmiak, der ihm anhängt, zu befreien, be delt man ihn mehrmals mit kochendem Alkohol, in welc der neue Körper zwar nicht gänzlich, aber doch fast un lich ist.

Obgleich aller Salmiak abgeschieden werden kann, so es doch unmöglich ihn vollständig von einer kleinen Quan Chlor zu befreien. Bei 130° getrocknet, gab das auf ange benem Wege bereitete Product folgende Resultate:

1) 0,281 gaben mit salpetersaurem Silberoxyd und Salpeters gekocht 0,006 Chlorsilber; diess beträgt $\frac{1}{2}$ p.C. Cl
0,274 gaben 0,510 Kohlensäure, 0,163 Wasser.
0,490 gaben 73,5 CCM bei 22° und 757Mm.,9 vor d. Vers
136,5 „ „ 19°,75 u. 757 „ 2 n.d. Vers

2) 0,517 gaben 0,019 Chlorsilber.
0,237 gaben 0,504 Kohlensäure, 0,166 Wasser.

3) 0,406 einer dritten Bereitung gaben 0,014 Chlorsilber.
0,295 gaben 0,536 Kohlensäure, 0,181 Wasser.

4) 0,312 einer vierten Bereitung gaben 0,009 Chlorsilber.
0,329 gaben 0,599 Kohlensäure, 0,190 Wasser.
0,636 gaben 66,5 CCM bei 21° 75 und 769Mm. v. d. Vers
146 „ „ 21 5 und 768, 9 n.d. Vers

5) 0,108 derselben Substanz, welche aus Käsestoff bereitet w gaben 0,004 Chlorsilber.
0,240 gaben 0,442 Kohlensäure, 0,146 Wasser.

Daraus folgt:

	I.	II.	III.	IV.	V.	At.	Berech.
Kohlenstoff	51,47	51,06	50,60	50,35	50,76	40	51,45
Wasserstoff	6,60	6,76	6,82	6,42	6,76	64	6,72
Stickstoff	15,37			14,87		10	14,90
Sauerstoff	26,56			28,36		16	26,93.

Diese Resultate, welche mit Substanzen von 5 verschiede-
n Bereitungen aus Käsestoff und Eiweiss erhalten worden
d, können nicht anders als durch folgende Formel dargestellt
rden: $C_{40}\ H_{62}\ N_{10}\ O_{15} + H_2\ O$. Es ist also ein Hydrat
genden Körpers: $C_{40}\ H_{62}\ N_{10}\ O_{12} + O_3$. Die proteïnchlo-
ge Säure hat also durch das Ammoniak das Chlor verloren,
er nicht den Sauerstoff der chlorigen Säure; dieser hat sich
mehr mit dem Proteïn vereinigt, um einen neuen Körper zu
den. Die Differenzen, welche zwischen dem Resultat der
alyse und der Berechnung stattfinden, rühren von einer klei-
n Quantität Chlor her, welche sich noch darin befindet. Die
antität ist nicht so gross, dass man annehmen könnte, es
re als eine stabile Verbindung darin enthalten, gewöhnlich
rstieg sie nicht ½ p.C. Diese Menge indessen reicht hin,
die Differenz hervorzubringen, welche die Formel ergiebt.
n kann nicht entscheiden, in welcher Gestalt diese kleine
nge Chlor darin enthalten ist; wahrscheinlich ist es, dass der
osphor oder der Schwefel, die mit dem Proteïn des Eiweisses
rbunden sind, mit dem Chlor eine neue chlorige Verbindung
eugt haben, welche der proteïnchlorigen Säure beigemischt
d und weder durch Ammoniak zersetzt, noch durch Alkohol
fgelöst werden.

Das Oxy-Proteïn erscheint in der Gestalt einer zerreibli-
hen Masse, leicht in Pulver zu verwandeln, von bernsteingel-
r Farbe, schwerer als Wasser, darin auflöslich, fast unlöslich
Alkohol, gänzlich in Aether. Schwache Schwefelsäure löst
s in der Siedehitze auf, starke Chlorwasserstoffsäure löst es
eichfalls und färbt es in der Wärme braun. Verdünnte Chlor-
sserstoffsäure löst es beim Kochen und färbt es nicht. Sal-
ersäure entwickelt in der Wärme Gasarten und verwandelt
Säure in Xantho-Proteïnsäure. Kali, Natron, Ammoniak und
etzbaryt lösen sie auf. Die wässrige Lösung wird nicht durch
yaneisenkalium niedergeschlagen; Schwefelsäure fällt sie weiss,
er der gebildete Niederschlag löst sich in der Siedehitze wie-

. Barytsalz.

39 gaben 0,793 $\ddot{C}$ und 0,247 $\dot{H}$.

57 gaben 0,053 kohlensaure Baryterde = 11,51 p.C. $\dot{Ba}$.

70 einer andern Bereitung gaben 0,601 $\ddot{C}$ u. 0,188 $\dot{H}$.

24 gaben 0,05 Chlorsilber oder 1,70 Chlor und
0,131 schwefelsaure Baryterde = 11,88 $\dot{Ba}$.

	I.	II.
Kohlenstoff	46,54	44,91
Wasserstoff	5,85	5,65
Stickstoff		
Sauerstoff		
Ba. O.	11,51	11,88
Cl.		1,70.

I. Kupfersalz.

30 gaben 0,584 $\ddot{C}$ und 0,188 $\dot{H}$.

72 gaben 0,054 Chlorsilber und 0,268 Kupferoxyd.

12 einer andern Bereitung gaben 0,556 $\ddot{C}$ und 0,173 $\dot{H}$.

31 gaben 0,007 Kupferoxyd.

	I.	II.
Kohlenstoff	48,94	49,28
Wasserstoff	6,33	6,16
Stickstoff		
Sauerstoff		
Chlor	1,73	
Kupferoxyd	3,48	3,87.

II. Eisensalz.

06 gaben 0,532 $\ddot{C}$ und 0,271 $\dot{H}$.

35 gaben 0,031 Chlorsilber und 0,103 Eisenoxyd.

	Gefunden.
Kohlenstoff	48,07
Wasserstoff	6,21
Stickstoff	
Sauerstoff	
Chlor	1,76
Eisenoxyd	2,37.

Alle diese Körper verdienen eine genaue Untersuchung. enntniss über das Oxy-Proteïn scheint mir von grosser igkeit zu sein.

II. Einwirkung des Chlors auf das Blutroth.

Die Herren Engelhart und H. Rose haben vor ei Jahren *) interessante Versuche mitgetheilt über die Art Weise das Eisen aus dem Blutrothe abzuscheiden. Diese V suche konnten indessen zu jener Zeit nicht erschöpfend da man keine hinreichende Kenntniss von dem Blutrothe seinem reinen Zustande besass. Die schöne Entdeckung Herrn Lecanu hat die Lösung dieser Frage sehr erleichter

Wenn man einen Strom von Chlorgas durch ein Gem von Blutroth und Wasser streichen lässt, so entfärbt sich Farbstoff augenblicklich, und an der Stelle der röthlich-schw zen Flocken des Blutrothes sieht man weisse Flocken ersch nen. In wenigen Augenblicken ist die Zersetzung beend wenn das Blutroth rein war. Man kann die weissen Flock durch Filtration und Auswaschen mit Wasser abscheiden. stellen eine Verbindung dar, der organischen Elemente Blutrothes mit chloriger Säure; die Substanz hat indessen Eisen verloren, welches sich durch die gebildete Chlorwass stoffsäure in dem Wasser aufgelöst hat. Die von den Flock abfiltrirte Flüssigkeit ist farblos, abgedampft giebt sie Rückstand, welcher sehr viel Chlorwasserstoffsäure ausha und, bis zur Trockne eingedampft, viel Feuchtigkeit aus Luft anzieht. Die Quantität dieses Rückstandes ist in Vergle mit den Flocken ausserordentlich gering. Er enthält ers das Eisen als Chlorid, ausserdem eine kleine Quantität org scher Substanz, welche nur aus den Flocken bestehen kann, w che, wie mir ein späterer Versuch zeigte, in der Chlorwas stoffsäure nicht vollständig unauflöslich sind. Uebrigens beträgt Quantität der gelösten Substanz ungefähr nur $\frac{1}{4}$ von der der Flock

Werden die Flocken bei 100° getrocknet, so stossen immer einen Geruch nach chloriger Säure aus, und nament wenn sie höher erhitzt werden. Nach der Verbrennung ge sie keine wägbare Quantität von Eisenoxyd, man bemerkt dessen Spuren davon, vorzüglich wenn man die Flocken gut ausgewaschen hat, oder wenn man das Blutroth vor Behandlung mit Chlor in dem Wasser nicht gut zertheilt h 0,100 der neuen chlorigen Verbindung hinterliessen nach

*) Berzelius, Jahresbericht 1827 S. 225 und 1828 S. 291.

erbrennung einen Rückstand, welcher auf einer sehr empfindlichen Wage nicht gewogen werden konnte. Die neue Substanz gab folgende Resultate:

0,312 bei 140° getrocknet gaben 0,428 C̈u. 0,090 Ḣ.
0,179 „ 100° „ „ 0,212 Chlorsilber *).
0,251 „ 100° „ „ 0,339 C̈u. 0,068 Ḣ.
0,161 „ 100° „ „ 0,192 Chlorsilber.

Kohlensäure und Stickstoff standen in dem Verhältniss wie 44 zu 15 oder 44 zu 3 dem Volumen nach. Daraus folgt:

	bei 140°	bei 100°	At.	Berechnet.
Kohlenstoff	37,93	37,34	44	36,46
Wasserstoff	3,20	3,01	44	2,98
Stickstoff		5,89	6	5,76
Sauerstoff		24,34	24	26,02
Chlor bei 100°	29,16	29,42	12	28,78

= $C_{44}\ H_{44}\ N_6\ O_6 + 6\ (Cl_2\ O_3)$ oder aus 1 At. der organischen Elemente des Blutrothes und aus 6 At. chloriger Säure.

Der Unterschied zwischen der Berechnung und den Resultaten des Versuches ist ganz dem Sinne der bekannten Fehlerquellen gemäss. Nach diesen Thatsachen hat also das Blutroth sein Eisen verloren und dieselbe Menge von chloriger Säure aufgenommen, wie das trockne Blutroth trocknes Chlor absorbirt. Es folgt ausserdem daraus, dass sich das Eisen in dem Blutroth im metallischen Zustande befindet, und dass ein Atom desselben durch 12 Atome chloriger Säure ersetzt werden kann.

Die Eigenschaften der neuen Verbindung sind folgende: Es erscheint in Gestalt eines leichten strohgelben Pulvers, welches unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol ist und auch vom Aether aufgelöst wird. Concentrirte Schwefelsäure löst es gleichfalls auf und entwickelt daraus eine grosse Quantität

---

*) Um kein Chlor zu verlieren, muss man folgende Regeln beachten: man löst die Substanz in Ammoniak auf; nach der vollständigen Auflösung fügt man salpetersaures Silberoxyd und sodann Salpetersäure hinzu. Man verdampft Alles bis zur Trockenheit, entfernt das salpetersaure Ammoniak und behandelt den Rückstand mit starker Salpetersäure, mengt ihn mit Wasser und sammelt das Chlorsilber. Die Verbrennung der Substanz wurde mit Kupferoxyd ausgeführt, welchem eine grosse Quantität Bleioxyd beigemischt war, um alles Chlor zurückzuhalten.

n die Resultate mit grösserer Sicherheit festzustellen, welche h früher erhalten hatte. Die bis zur Trockne verdampfte ıbstanz entwickelte bei 100° Ammoniak; die schöne rothe ırbe verschwindet und wird orange wie die Xantho-Proteïnure selbst; gut getrocknet in einem trocknen Luftstrome von 10° erhielt ich folgende Resultate:

0,326 gaben 0,618 C̈ und 0,198 Ḣ.
0,530 „ 77 CCM bei 17° und 771,6Mm. v. d. Versuch,
142 „ „ 21° und 771,5 – n. d. Versuch.

	Gefunden.	At.	Berechnet.
Kohlenstoff	52,40	34	52,83
Wasserstoff	6,75	50	6,34
Stickstoff	14,37	8	14,40
Sauerstoff	26,48	13	26,43.

Diess ist also C_{34} H_{48} N_8 O_{12} + H_2 O. Das Ammoık ist also ausgetrieben und hat die Säure als Hydrat zuckgelassen. Es scheint daher, dass das Ammoniak und das dere Atom Wasser, welches man in der freien Säure findet, ı trocknen Luftstrome bei 140° ausgetrieben werden. In jem Fall ist es nöthig, die Substanz sehr lange zu trocknen, a alles Ammoniak daraus zu entfernen.

Man sieht aus den angeführten Thatsachen, dass die früren Angaben durch die jetzigen bestätigt werden, welche it einem neuen Producte erhalten worden sind. Die angegene Zusammensetzung dieses Körpers wurde bestätigt durch e Untersuchung der Einwirkung des Chlors auf denselben. usserdem folgt daraus noch, dass die Xantho-Proteïnsäure rklich einen Platz unter den ganz bestimmten animalischen offen verdiene.

Indem man einen Chlorstrom durch die ammoniakalische uflösung der Säure leitet, so wird die rothe Flüssigkeit nach ıd nach entfärbt. Es bilden sich gelblich-weisse Flocken elche abfiltrirt und getrocknet citronengelb erscheinen. Bei 00 behielten sie dieselbe Farbe. Es ist eine Verbindung der asserhaltigen gelben Säure mit chloriger Säure.

0,257 gaben 0,458 C̈ und 0,147 Ḣ.
0,325 „ 0,045 Chlorsilber.

was von einer theilweisen Gährung herzurühren schien, denn ihre Bitterkeit war völlig zerstört.

Aetzkali scheint noch wirksamer zu sein, zum Ausziehen des bittern Stoffes, als einfach-kohlensaures Kali, indem von dem ersteren eine geringe Menge erforderlich ist. Ich habe daher im Allgemeinen folgendes Verfahren angewendet.

Ich nahm 4 Pfund einfach-kohlensaures Kali (Pottasche) und 4 Pfund frisch gebrannten Kalk. Ich liess den Kalk zerfallen, indem ich etwa ein Drittel seines Gewichtes Wasser darauf spritzte, und brachte ihn mit dem kohlensauren Kali in eine grosse Flasche, zugleich mit 4 oder 5 Gallonen Wasser. Ich verkorkte die Flasche fest und schüttelte sie mehrmals innerhalb vier und zwanzig Stunden, goss darauf die klare Flüssigkeit ab und brachte sie auf 112 Pfund isländisches Moos. Hierauf goss ich wieder Wasser in die Flasche und schüttelte sie, um das ganze darin zurückgebliebene Alkali zu erhalten, und brachte auch dieses Wasser auf das isländische Moos, und ausserdem noch mehr Wasser, so dass das Moos ganz davon bedeckt wurde. Das Einweichen des Mooses muss ungefähr vierzehn Tage dauern, die Zeit aber kann je nach den Umständen länger oder kürzer sein, und seine Beschaffenheit kann man erkennen, wenn man ein kleines Stück aus dem Gefässe nimmt, es wäscht und es eine Minute oder noch länger kaut. Das Moos durch Pressen von seiner Feuchtigkeit zu befreien ist nachtheilig, da ein Theil der stärkehaltigen Substanz dadurch ausgepresst wird. Man darf daher das Wasser blos davon ablaufen lassen, ehe man es trocknet. Man darf nur eine so geringe Menge Wasser als möglich zum Auflösen des Kali's anwenden, denn eine starke Auflösung zieht den bittern Stoff besser aus, als eine schwache. Es ist daher vortheilhaft, das Moos in kleine Stücke zu zertheilen, da es in dieser Gestalt weniger Raum einnimmt. Die angemessenste Menge von kohlensaurem Kali beträgt 1 Theil auf 28 Theile isländisches Moos. Wünscht man aber eine schnellere Wirkung, so muss man noch mehr von dem Alkali nehmen.

Auch Kalk kann zum Ausziehen des bittern Stoffes gebraucht werden. Wird isländisches Moos mit ungefähr dem fünften oder sechsten Theile seines Gewichtes gebranntem Kalk eingeweicht, die erforderliche Menge Wasser zugesetzt, um es

Die Zeit jedoch, welche er zur Einweichung bestimmt, heint nicht hinreichend zu sein, um den ganzen bittern Stoff iszuziehen, und um diess selbst mit dieser Menge Kali zu erichen, sind zwei oder drei Tage erforderlich. Nach Berzeus besteht das isländische Moos in 100 Theilen aus folgenden ibstanzen:

Chlorophyll	1,6
Bitterer Stoff	3,0 *)
Nicht krystallisirbarer Zucker	3,6
Gummi	3,7
Apothem	7,0
Stärke	44,6
Doppelt-lichensaures Kali und doppelt-lichensaurer Kalk u. s. w.	1,9
Stärkemehlartige Faser	36,2.

Nach dieser Zusammensetzung des Mooses ist es wahrheinlich, dass die alkalische Auflösung den Zucker, das Gummi id einen Theil des Extractivstoffes aufnimmt, die Stärke aber id die stärkemehlartige Faser, welche ungefähr 81 Procent ismachen, nicht auflösen.

Es erhellt daher, dass ein längeres Einweichen des Moos in der Kalilösung keine viel grössere Auflösung der löslien Substanzen bewirkt, als ein kürzeres; denn wenn der bitre Stoff völlig ausgezogen ist, so ist es mehr als wahrscheinch, dass der Zucker und das Gummi, da beide in wässerigen lüssigkeiten sehr leicht löslich sind, auch aufgenommen wern. Und wirklich schien die alkalische Flüssigkeit, als sie ich vierzehntägigem Einweichen abgedampft wurde, sehr weg feste Substanz zu enthalten.

Jedoch fand ich bei einem Versuche, dass die durch einch- kohlensaures Kali bewirkte Auflösung gallertartig wurde,

---

*) Herberger hat kürzlich den bittern Stoff ganz rein erhalten, id nannte ihn *Cetrarin*. Nach diesem Chemiker ist er weiss wie agnesia. Er war aber nicht im Stande ihn in Krystallform herzuellen. Er hat keinen Geruch, aber einen stark bittern Geschmack. kalische Lösungen lösen ihn sehr leicht auf, aber diese Verbinngen haben ein starkes Bestreben, sich in ulminsaure Salze umzuandeln.

Getreideart zu mengen. Denn bei diesem Verfahren wi die ganze stärkemehlartige Faser zurückgehalten werden, obwohl in Wasser unlöslich, doch viel Nahrungsstoff enthäl

Die Wirkung von Chlorkalk auf isländisches Moos ist n beträchtlich. Er entzieht ihm den Moosgeruch und macht es nach der angewandten Menge Chlorkalk und der zur Auflös des letzteren gebrauchten Wassermenge mehr oder weni weiss. Denn dieselbe Menge dieses Agens, in einer klei Menge Wasser aufgelöst, hat eine stärkere Wirkung, als we sie in einer grössern Menge aufgelöst wird. Folgendes V fahren wurde mit Chlorkalk angewendet:

Man nimmt 100 Theile isländisches Moos, das in kle Stücke zertheilt ist und dem zuvor sein bitterer Stoff entzog wurde, 12 Theile Chlorkalk und so viel Wasser, als hinreic das Moos zu bedecken. Der Chlorkalk wird in einem Mör mit Wasser bis zur Consistenz eines Rahmes zerrieben u dann zu dem Moose zugesetzt. Man lässt es einen oder zw Tage darin weichen und rührt das Ganze häufig um. Dar wäscht man mit kaltem Wasser und weicht es endlich in Schwefelsäure angesäuertem Wasser ein. War ein Säu überschuss angewendet worden, so muss dieser durch nochn liges Waschen entfernt werden. Isländisches Moos mit die Menge Chlorkalk behandelt, wird ziemlich weiss und bildet e farblose und fast geruchlose Gallerte, wenn es mit Wasser g kocht wird. Eine geringere Menge Chlorkalk wird jedoch Allgemeinen dem Zwecke entsprechen, 4 Theile desselben 100 Theile isländisches Moos. Eine ähnliche Wirkung erze der Chlorkalk auf Caragaheen oder irländisches Moos (*Fu crispus*), es bewirkt aber mehr die Zerstörung seines Geruch als das Bleichen desselben.

Nachschrift.

Die *Society of Arts* bemerkt hierüber:

Zwei Verfahrungsarten werden von Dr. Davidson empfo len; bei der einen wird Kaliauflösung, bei der andern Kalk a gewendet. Nach beiden Verfahrungsarten wurden Versuc angestellt, und sie gelangen auch, indem der bittere Geschma

beinahe, wo nicht ganz, dem isländischen Moose entzogen wurde. Nach Entfernung des bittern Geschmackes wurde das Bleichen angewendet, und die Farbe wurde, wenn auch nicht gänzlich, doch in bedeutendem Grade zerstört.

XLVI.
Ueber Krapp, die Benutzung des Krapproths zum Tafeldruck und das Verhalten dieses rothen Farbstoffes gegen einige Salze.

Von

Dr. GRAEGER in Mühlhausen.

Der Güte meines ehemaligen Collegen, des Hrn. Weiss hier, verdanke ich einige Mittheilungen, den Krapp betreffend, die mir einer weiteren Verbreitung werth scheinen.

Es ist wohl allgemein bekannt, dass die im Handel vorkommenden Krappsorten, der Nüance und der Menge ihres Farbstoffes nach, oft mehr oder weniger von einander abweichen. Diese Verschiedenheiten scheinen einestheils abhängig vom Boden, in welchem der Krapp erzogen ist, anderntheils aber auch davon, ob in der Krappsorte mehr die holzigen oder die faserigen Theile der Wurzeln vorherrschen. Diese Verschiedenheiten sind jedoch von geringem Einflusse auf die technische Bearbeitung des Krapps. Nicht so verhält sich dieses, wenn der Krapp durch Zusatz der Beizmittel Abweichungen zeigt. Es kommt alsdann Alles darauf an, wenn man den Krapp mit dem grössten Nutzen behandeln will, die Natur dieser Beizmittel zu kennen und hiernach sein Verfahren zur Ausziehung des Krapps einzurichten. Kann man die Natur der Beize nicht prüfen und darnach seine Methode bestimmen, so ist das Gelingen dem Zufalle unterworfen, und Klagen über verdorbene Krappflotten werden hiervon die Folgen sein. Hr. Weiss hat sich also schon dadurch, auf die Nothwendigkeit der Prüfung der angewandten Beizmittel aufmerksam gemacht zu haben, um die Krappfärberei ein grosses Verdienst erworben. Im Verlaufe seiner Versuche ist Hr. Weiss auch auf die Vermuthung gekommen, es enthalte die Wurzel der *Rubia tinctorum* nur *einen* rothen Farbstoff, und aus seinen mir hierüber gemachten Mittheilungen

scheint mir hervorzugehen, dass die verschiedenen rothen Farbstoffe dieser Wurzel nur verschiedene Oxydationsstufen desselben Radicals sind. Hier muss ich es sehr bedauern, nicht Mehreres mittheilen zu können; Hr. Weiss durfte aus andern Gründen auch mir hierüber keine genaueren Angaben machen; denn sein Verfahren (welches er geheim hält), scheint gerade darauf zu beruhen, dass er das Radical dieses rothen Farbstoffes auf derjenigen Stufe der Oxydation zu erhalten weiss, wo es in den geeigneten Mitteln am auflöslichsten ist.

Nach der Methode des Hrn. Weiss wird das Krapproth in Breiform erhalten, und Hr. Weiss hat versucht, dasselbe in diesem Zustande zum Tafeldrucke anzuwenden. Die Manipulation des Bedruckens ist Hrn. Weiss noch nicht recht geläufig; er hat deshalb einige Färber zu gleichen Versuchen veranlasst, aus denen sich ergiebt, dass diese Art der Anwendung für den Tafeldruck von der grössten Wichtigkeit zu werden verspricht, sowohl was Dauerhaftigkeit der Farbe, als Schnelligkeit des Färbens anlangt. Das von Hrn. Weiss hierbei befolgte Verfahren ist dieses.

Die gebeizten Zeuge werden mit Krapproth bedruckt, 24 Stunden lang getrocknet, dann in einem verschlossenen Raume eine Stunde der Einwirkung von Wasserdämpfen ausgesetzt, hierauf vollkommen wieder getrocknet und endlich ausgespült.

Nach der Art der Beize, welche man den Zeugen gegeben hat, ist, wie nicht anders zu erwarten, die Farbe des Druckes verschieden. Hr. Weiss hat hierüber viele Versuche, doch grösstentheils nur mit Salzmischungen angestellt. Hierbei hat es sich noch ergeben, dass nicht immer concentrirte Laugen zum Beizen nothwendig, dass sie dagegen in vielen Fällen nachtheilig sind. Folgende Combinationen von Salzen sind zum Beizen der Zeuge für den Druck geprüft worden *):

No. 1—6 incl. geben Ziegel- bis Zinnoberroth,
— 7 Violett, No. 8 Orange,
— 9—16 Rothviolett oder Violettroth,
— 17 Gelb.

*) Der Hr. Verf. hat die Güte gehabt, seiner Abhandlung Muster der nach den folgenden Angaben bedruckten Zeuge beizulegen, deren Farben sehr ausgezeichnet sind. D. Red.

Die Verhältnisse sind für 2 Pfd. Wasser berechnet.

1) 30 Gran Alaun und 5 Gran Zinnchlorür.

2) 30 — — — 5 — arsensaures Kali.

3) 30 — — — 5 — Salmiak.

4) 1 Loth essigsaure Thonerdeflüssigkeit (= 33 Gr. Alaun).

5) 110 Gran — — und 5 Gr. Oxalsäure.

6) 2 Unzen — — (= ½ Unze Alaun) u. 10 Gran Bleizucker.

7) 60 Gran essigsaure Thonerdeflüssigkeit (= 12½ Gran Alaun) mit 60 Gran schwefelsaurem Eisenoxydul.

8) 120 Gran essigsaure Thonerdeflüssigkeit mit 60 Gran Zinnchlorür.

9) 40 Gran kohlensaures Kali.

10) 40 — essigsaure Thonerdeflüssigkeit.

11) 40 — Brechweinstein.

12) 40 — weinsteinsaures Natron.

13) 40 — — —, 2 Pfd. Kalkwasser.

14) 80 — Salpetersäure, 2 Pfd. Kalkwasser.

15) 40 — Bleizucker.

16) 40 — doppelt-kohlensaures Natron.

17) Zinnchlorür mit Wasser; hier ist das Verhältniss nicht angegeben.

Wenn man eine durch diese Beizen erhaltene Farbenmustertafel betrachtet, so scheint es fast, als hänge der Erfolg sowohl von der Concentration der Lauge, als auch von der Natur des Beizmittels ab.

Es gaben z. B. 40 Gran essigsaure Thonerdeflüssigkeit und 2 Pfd. Wasser Violettroth

und 40 Gran Bleizucker u. 2 Pfd. Wasser Dunkelviolett.

Dagegen gaben 2 Unzen essigsaure Thonerdeflüssigkeit und 10 Gran Bleizucker mit 2 Pfd. Wasser ein feuriges Ziegel-Zinnoberroth.

Grossen Gewinn kann man sich noch versprechen, wenn die Einwirkung eines jeden Salzes für sich untersucht wird.

Uebrigens sind mir noch keine ähnlichen Versuche, wie die vorstehenden, bekannt geworden, und es dürfte deren weiterer Verfolg zu den wichtigsten Entdeckungen für die praktische Färberei führen.

XLVII.

Ueber die Auflöslichkeit des Silbers in schwefelsaurem Eisenoxyd.

Von

A. VOGEL in München.

Hr. Dr. Gustav Wetzlar in Hanau hat vor einigen Jahren die Beobachtung gemacht, dass eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxyd bei gewöhnlicher Temperatur ein wenig Silber auflöst und dass eine um so grössere Menge Silber aufgelöst wird, je mehr freie Schwefelsäure in dem Eisensalze enthalten ist *).

Auch hat Wetzlar wahrgenommen, dass Silber aus einer neutralen salpetersauren Auflösung durch Eisenvitriol nicht ganz vollkommen ausgeschieden wird, was mit der bis dahin angenommenen Theorie im Widerspruche steht.

Um über das Verhalten des metallischen Silbers zur Auflösung des schwefelsauren Eisenoxyds nähere Aufschlüsse zu erlangen, hielt ich es für nicht ganz uninteressant, über diesen Gegenstand noch einige Versuche anzustellen.

In eine verdünnte kochende Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxyd brachte ich ein polirtes Stück reinen gewalzten Silbers. Das Metall wurde sogleich angegriffen und bedeckte sich mit einem schwarzgrauen Ueberzuge. So wie die farblose Eisenauflösung mit dem Silber in's Kochen kam, nahm sie eine gelbe Farbe an und wurde durch das Erkalten wieder farblos. Ich überzeugte mich indessen, dass das Silber nicht die Veranlassung zu diesem Farbenwechsel war; denn als ich eine farblose Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxyd ohne Zusatz von Silber bis zum Kochen erwärmte, wurde sie ebenfalls röthlich-gelb und behielt diese gelbe Färbung während des Kochens, ohne dass ich einen veränderten Oxydationszustand in derselben wahrnehmen konnte, und beim Abkühlen wurde sie wieder farblos, was ja auch mit mehreren gefärbten Metalloxyden der Fall ist, welche bei höheren Temperaturen andere Nüancen annehmen, ohne dadurch eine merkliche Veränderung zu erleiden.

---

*) S. Schweigger's Jahrbuch der Chemie und Physik. 1828. Bd. II. S. 94.

Nachdem das Kochen der oben angegebenen Eisenauflösung etwa ½ Stunde fortgesetzt war und das schwarz gewordene Stück Silber keine weitere Veränderung mehr zu erleiden schien, zog ich es zurück und brachte es in eine neue kochende Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxyd, in welcher es sich bei fortgesetztem Kochen nach einiger Zeit gänzlich auflöste. Aus der Flüssigkeit setzte sich nach einigen Tagen ein weiss-gelbliches Pulver ab, worauf wir später zurückkommen werden.

Die von dem Niederschlage abgegossene Flüssigkeit wurde durch Kali, so wie durch Ammoniak, braunschwarz niedergeschlagen; Salzsäure bewirkte einen weissen Niederschlag, welcher nach dem Waschen mit Wasser in Salpetersäure unauflöslich, in Ammoniak aber gänzlich auflöslich war und sich wie Chlorsilber verhielt. Kaliumeisencyanid, welches die Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxyd nicht fällte, brachte nun in derselben, nachdem sie mit Silber gekocht war und Silber aufgelöst enthielt, einen blauen Niederschlag hervor, indem sich dadurch etwas Eisenoxydul gebildet hatte.

Die mit einem Ueberschusse von Silber bis zur Trockne abgerauchte Flüssigkeit, der Rückstand in Wasser gekocht und noch kochend filtrirt, setzt nach 24 Stunden weisse Krystalle von schwefelsaurem Silberoxyd und metallisches Silber ab.

Die davon abgegossene, beinahe farblose Flüssigkeit wurde vom Kaliumeisencyanid blau, von Schwefelblausäure blutroth, und Salzsäure brachte darin einen bedeutenden weissen Niederschlag von Chlorsilber hervor, woraus sich ergiebt, dass schwefelsaures Silber hier mit schwefelsaurem Eisenoxydul und mit schwefelsaurem Eisenoxyd in einer Flüssigkeit zusammen bestehen könne, ohne von ersterem eine Zersetzung zu erleiden.

Keine dieser Erscheinungen wird wahrgenommen, wenn man Silber in eine kochende Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul bringt. Das Silber wird nämlich davon nicht angegriffen und die Flüssigkeit verändert ihre Farbe nicht.

Das schwefelsaure Eisenoxyd, welches ich zu den bezeichneten Versuchen angewendet hatte, war entstanden aus der Behandlung des grünen Vitriols mit Salpetersäure, was in mir die Besorgniss erregte, dass eine geringe Menge Salpetersäure zurückgeblieben sei, wodurch die Oxydation und Auflö-

Reducirt man die gefundenen Gewichtsmengen der Kie erde und Thonerde auf ihr Atomenverhältniss, so ergeben s zwar immer annähernde Werthe

von 1 At. Kieselerde zu 1 At. Thonerde oder
— 1 — — — 2 — —
— 3 — — — 1 — —
— 1 — — — $1\frac{1}{2}$ — —,

aber nur höchst selten fallen die erhaltenen Atome mit der wa scheinlichen, den gefundenen Werthen nahe liegenden Atome formel zusammen, so genau auch die Analyse gearbeitet s mag. Da nun aber die erhaltene Kieselsäure und Thonerde cl misch rein sind, so muss in den in der Natur vorkommen Thonarten oft Kieselerde mechanisch beigemengt sein. Dasse könnte man zwar von der Thonerde, aber mit weit grösse Unwahrscheinlichkeit, annehmen.

Die Kieselerde ist im wasserfreien Zustande wirklich manchen Thonarten mechanisch beigemengt vorhanden, und n findet schon nach dem Glühen mit Kali und Zerlegen mit Sa säure, dass ein Niederschlag eines in genannter Säure schw rer und eines darin leichter zerlegbaren Silicates (kieselsau Kali) vorhanden ist, besonders wenn die Schmelzung mit v niger als 3 Gewichtstheilen kohlensaurem Kali auf 1 Th. T vorgenommen wurde.

Dieses durch verdünnte Salzsäure schwerer zerlegbare k selsaure Kali giebt nach dem Auswaschen, abermaligem Glü mit Kali und Zerlegen mit Salzsäure reine Kieselerde, o Spuren von Thonerde.

Da nun aber in denjenigen Thonarten, in welchen die g fundenen Mengen der Kieselerde und Thonerde mit einer s chiometrischen Zusammensetzung übereinstimmten, die Kies erde stets in einem Ueberschusse von Salzsäure sich löste, nahm ich an, dass das Kali zuerst auf die im Thon gebund Kieselerde und Thonerde reagire, und dass erst bei höhe Temperatur und grösserer Kalimenge die freie Kieselerde s mit dem Kali verbinde. Diese Vermuthung wurde um so wa scheinlicher, als die erhaltenen Gewichtstheile Kieselerde Thonerde, die in der überschüssigen Salzsäure leicht lös waren, einer stöchiometrischen Formel ungemein nahe lag besonders bei Thonarten, welche viel Kieselsäure enthielten

) Theilen 65 Th. Kieselerde mit
-siger Salzsäure lösten, während
eisäure mit Kali als schwerlöslich

en Kieselsäuregehalt der Thonarten,
.ien 50—75 p.C. liegt, erhält man
ıcn derselben auf Salze, und nament-
Glühhitze. Thone, welche nur 50 p.C.
n in hoher Rothgluth aus dem Kochsalze
:. während Thone von grösserem Gehalt
alz zersetzen und die Salzsäure gröss-

ochsalz geglühten Thonarten lässt sich
ie Kieselerde fällen und die Thonerde
r Kieselsäure in dem Thone mag wohl
von Braunstein, Kochsalz und Thon,
des Schmiedeeisens aus Gusseisen in
wird, nicht ohne nützende Wirkung sein.

XLIX.

zur Heliographie.

Von

G. OSANN.

lche sich mit Hervorbringung von Licht-
irfte die Mittheilung eines neuen Ver-
hne Interesse sein. Es besteht in der
sung von ameisensaurem Silberoxyd in
z empfiehlt sich zur Hervorbringung von
adurch, dass sie ausserordentlich leicht
Lichts zersetzt wird, sondern auch da-
ıng in Wasser vollkommen wasserhell
rden kann, um auf Papier übertragen

isensaure Silberoxyd durch Zersetzung
ıng von ameisensaurem Baryt mit schwe-

ner *Camera obscura* ist folgende. In

dem Kasten derselben, dem biconvexen Glas gegenüber, auf einem hin- und herschiebbaren horizontalen Brete ein tieales angebracht. An dem horizontalen ist ein Draht befe wodurch dasselbe hin- und hergeschoben werden kann. dem verticalen befindet sich ein Rahmen von Holz, über chen ein Papier gespannt und der vermöge eines zweiten, cher so weit ist, dass er den ersten in sich einschliesst, befe wird. An der vordern Seite der *Camera obscura*, neben biconvexen Glase, ist eine kleine mit einem Schieber verschl bare Oeffnung angebracht. Durch diese Oeffnung sieht während mittelst des Drahtes das Bret genähert oder ent wird, um es in den Brennpunct zu bringen. An dem D ist ein verschiebbarer Kork befestigt, mittelst dessen die ! am Drahte bezeichnet wird, bis zu welcher das Bret hi geschoben werden muss, um den obigen Punct zu finden.

Man bestreicht nun das Papier, auf welchem man die L zeichnung hervorbringen will, mehrmals mittelst eines P mit der Auflösung von ameisensaurem Silberoxyd, lässt s Dunkeln trocknen und bringt dann das Papier, in den Ra eingeklemmt, in die *Camera obscura*.

Die Schnelligkeit, mit welcher Lichtbilder entstehen, von der Temperatur der Lichtstrahlen ab. Bei Temper unter 0° kann man Tage lang warten, bevor sich ein Bi zeugt, hingegen entsteht bei einer Temperatur von ungefä 10° R. ein solches schon in 2 Stunden. Ueber die Wi der Lichtstrahlen im Sommer habe ich noch keine Versucl stellen können, da ich diese Entdeckung erst in diesem V gemacht habe.

Man erhält ein vollkommen deutliches und scharf ge netes Bild. Die von den Lichtstrahlen getroffenen Stelle ben eine hellröthlich-bräunliche Farbe; die beschatteten die Farbe des Papiers.

Nachdem die Lichtstrahlen hinlänglich eingewirkt l nimmt man den Rahmen mit dem Papier heraus und bri in eine Schale mit destillirtem Wasser. Man erwärmt jet Wasser, während man die Schale zudeckt, lässt dann da ablaufen und wiederholt diese Operation einige Male. Die A hierbei ist, das noch nicht zersetzte ameisensaure Silbe

auszuwaschen. Man trocknet das Papier und hat nun eine Zeichnung, welche sich nicht mehr verändert.

Bei der niederen Temperatur, welche jetzt wieder eingetreten ist, habe ich meine Versuche unterbrechen müssen. Ich vermuthe, dass man diess Verfahren sehr gut wird anwenden können, um Silhouetten hervorzubringen.

Würzburg, den 21. Febr. 1840.

L.
Ueber das Telluräthyl.

Von

WOEHLER.

(Gött. gel. Anzeigen. 113. St. 1840.)

Der Königl. Societät der Wissenschaften ist unter dem 24. Junius von dem Prof. Wöhler eine Notiz über eine von ihm dargestellte Verbindung des Aetherradicals mit Tellur mitgetheilt worden. Die Existenz dieser Verbindung ist besonders in sofern von Interesse, als sich dadurch die merkwürdige Analogie zwischen Schwefel und Tellur auch darin bewährt, dass dieser metallartige Körper, gleich dem Schwefel, als Element in die organische Zusammensetzung eingehen und darin den Sauerstoff vertreten kann. Der neue Körper ist ein Aether, der an der Stelle des Sauerstoffes eine äquivalente Menge Tellur enthält.

Die Bildung des Telluräthyls geschieht sehr leicht durch wechselseitige Zersetzung von schwefelsaurem Aethyloxydbaryt mit Tellurnatrium, deren Auflösungen in Wasser mit einander destillirt werden. Um die leichte Oxydation des letztern an der Luft möglichst zu verhüten, bringt man es in festem Zustande, so wie es durch Glühen von Tellur oder nativem Tellurwismuth mit kohlensaurem Natron und Kohle erhalten worden ist, in die bereits im Destillationsgefäss enthaltene und erwärmte Barytsalzlösung. Das Telluräthyl geht, anfänglich unter hohem Aufschäumen des Gemisches, mit Wasser über.

Es ist ein tief gelbrothes Liquidum, ungefähr wie Brom, nur heller; es ist schwerer als Wasser, worin es sich nur unbedeutend auflöst; es besitzt einen sehr starken, höchst wider-

wärtigen, lange haftenden Geruch, der zugleich an den des Schwefeläthyls und den des Tellurwasserstoffgases erinnert. Dabei scheint es in hohem Grade giftig zu sein. Sein Siedepunkt ist unter + 100°. Es ist leicht entzündlich und verbrennt mit einer weissen, leuchtenden, blaulich gesäumten, sehr sonderbar aussehenden Flamme und unter Verbreitung eines dicken weissen Dampfes von telluriger Säure. An der Luft bedeckt es sich mit einer anfangs gelblichen, nachher weiss werdenden Rinde und verwandelt sich nach und nach gänzlich in tellurige Säure. Wird es dabei vom directen Sonnenlichte getroffen, so fängt es sogleich an zu rauchen und seine Oxydation geht dann augenscheinlich schneller vor sich, wiewohl, selbst in reinem Sauerstoffgas, nicht so heftig, dass eine freiwillige Entzündung eintritt. Von Salpetersäure wird es mit grosser Heftigkeit und unter Entwickelung von Stickoxydgas aufgelöst. Mischt man zu dieser Auflösung Chlorwasserstoffsäure, so scheidet sich ein schweres farbloses Liquidum in ölartigen Tropfen aus, dessen Natur nicht untersucht ist.

Nach der Aetherformel berechnet, muss das Telluräthyl 68,53 p. C. Tellur enthalten. Die Analyse gab 68,75. Denn 0,560 Gr. Telluräthyl, in Salpetersäure gelöst und nach Zusatz von Salzsäure durch längeres Erhitzen vollständig zerstört, gaben durch Reduction mit schwefliger Säure 0,385 metallisches Tellur, im leeren Raume getrocknet. Es ist also das einfache Aethyltelluret = $C_4H_{10}Te$ und besteht in 100 Th. aus:

Kohlenstoff	26,14
Wasserstoff	5,33
Tellur	68,53
	100,00.

Das Bitelluretum würde 81 p. C. Tellur enthalten.

LI.

›rläufige Notiz über die Bildung und Dar-ellung des blauen Titanoxyds auf trocknem Wege und über die Ursache der blauen Farbe mancher Hohofenschlacken.

Von

CARL KERSTEN in Freiberg.

(Vom Verf. mitgetheilt aus Poggend. Annalen.)

So vollständig unsere Kenntnisse über die Zusammensetzung d die Eigenschaften der Titansäure sind, so gering sind sie Bezug auf den blauen Körper, welchen Zinn, Zink und Ei-n in Titanauflösungen erzeugen, und grossentheils reduciren › sich auf blosse Vermuthungen und Annahme von Analogien.

Ich habe über diesen Gegenstand zahlreiche Versuche an-stellt, welche bestätigt haben, dass das Titan noch eine nied-gere Oxydationsstufe als die Titansäure bildet, und dass der wähnte, hinsichtlich seiner Zusammensetzung gegenwärtig noch oblematische blaue Körper, den man bisher nur auf dem nas-m Wege zu erzeugen vermochte, auch auf mehrfache Weise *ıf dem trocknen Wege* gebildet und dargestellt werden kann.

Die Bildung und respective Darstellung dieses Körpers fin-t statt:

1) Wenn Zinkdämpfe über weissglühende Titansäure ge-itet werden. Diese nimmt hierbei eine schmuzig-blaue Farbe ı, verliert diese aber und wird wieder weiss, wenn man ıuerstoffgas in hoher Temperatur darüber leitet.

2) Dadurch, dass man metallisches *Zink* (oder Zinkoxyd it Kohlenpulver gemengt) in einen Porcellantiegel bringt, das-lbe mit Titansäure oder titansäurehaltigen Erdensilicaten be-ckt und den Tiegel sodann gut verschlossen einer mehrstün-gen Weissglühhitze aussetzt. Hierdurch werden *lavendelblaue* schmolzene Massen erhalten, welche undurchsichtig sind und ben Zinkoxyd blaues Titanoxyd enthalten.

3) Durch Schmelzung mancher titansäurehaltiger Verbin-ngen, namentlich titansäurehaltiger Kalk- und Thonerdesili-te in Berührung mit *Frisch-* oder *Roheisen*, bei Abschluss r Luft, in Weissglühhitze. Die zuvor farblosen Silicate er-heinen hierauf mehr oder weniger blau gefärbt.

4) Durch ähnliche Behandlung der genannten titansä
haltigen Silicate mit metallischem *Zinn*. Ein kleiner Zusatz
Kohlenpulver scheint die Bildung der blauen Gläser zu beförd

5) Endlich habe ich, im Gegensatze zu den Beobach
gen anderer Chemiker, gefunden, dass die Titansäure unter
wissen Umständen durch Wasserstoffgas zu blauem Titano
und zwar von vorzüglich schöner blauer Farbe, reducirt v
Trägt man möglichst fein zerriebene Titansäure in eine ü
wiegende Menge in einem Porcellan- oder Platintiegel sch
zenden „sauren" phosphorsauren Natrons, so löst sie sich
ziemlich leicht bei mässiger Hitze auf, und es resultirt
durchscheinende weisse Salzmasse. — Wird diese Masse i
ner Kugelröhre von strengflüssigem Glase möglichst stark
hitzt und über dieselbe durch Chlorcalcium getrocknetes W
serstoffgas geleitet, so nimmt die Masse anfänglich auf der O
fläche eine schöne *lavendelblaue* Farbe an. Digerirt man nach
endigung des Versuches den Inhalt der Kugelröhre mit W
ser, so löst sich das phosphorsaure Salz unter Zurücklas
von blauem Titanoxyd, dessen Farbe ausnehmend schön ist,
Dasselbe wurde zwei Monate mit Wasser in Berührung g
sen, ohne dass es hierbei seine blaue Farbe veränderte
verlor. Das auf diese Weise dargestellte Titanoxyd ist a
Luft beständig, verwandelt sich aber bei dem Glühen unter
tritt der Luft und in Sauerstoffgas in ein weisses Pulver,
ches Titansäure ist. Von Chlorwasserstoffsäure wird diese
Verbindung bei gewöhnlicher Temperatur *nicht* zerlegt;
Erwärmen mit dieser Säure verliert sie aber ihre Farbe und
wandelt sich in Titansäure. Aus der farblosen Auflösung
diese Säure durch Zink, Zinn und Eisen wiederum zu bl
Oxyd reducirt.

6) Wird auf den Boden eines Porcellantiegels gerei
Zink gebracht, dasselbe sodann mit einem Gemenge von T
säure und saurem phosphorsaurem Natron bedeckt, oder, b
noch, mit der durch Zusammenschmelzen dieser Substanze
haltenen Salzmasse, und der Tiegel hierauf mehrere St
stark erhitzt, so erhält man blaue, bisweilen violette Salz
sen, welche sich, mit Zurücklassung des blauen Körper
des Antheils Zinkoxyd, welcher sich nicht in dem phospho
ren Alkali aufgelöst hatte, in Wasser auflösen.

7) Aehnliche Resultate werden erhalten, wenn statt Zink, Inn oder Eisen angewendet werden.

Nach den beiden letztgenannten Verfahrungsarten bekommt man indessen das blaue Titanoxyd weniger rein und von keiner so schönen blauen Farbe, als durch die Reduction der Titansäure mittelst Wasserstoffgases. — Der Umstand, dass ich in mehreren blauen Eisenhohofenschlacken aus verschiedenen Ländern kleine Mengen Titansäure fand, und dass diese Schlacken einen ähnlichen blauen Farbenton, wie das von mir auf trocknem Wege dargestellte blaue Titanoxyd, zeigten, brachte mich auf die Vermuthung, ob nicht vielleicht die blaue Farbe mancher Hohofenschlacken, statt von Eisenoxydul oder Manganoxyd, wie gegenwärtig angenommen wird, von Titanoxyd herrühren möchte. — Nach den so eben mitgetheilten Thatsachen schien es mir nämlich nicht unwahrscheinlich, dass die Titansäure, welche man sehr häufig in Eisenerzen findet, nachdem sie sich bei dem Hohofenprocesse in den gebildeten Schlacken aufgelöst hat, durch das flüssige Roheisen zu Titanoxyd reducirt werden könne, ähnlich wie *aus einer Auflösung auf nassem Wege* und wie bei einigen der mitgetheilten Versuche. War diese Vermuthung in der Wirklichkeit begründet, so musste man auch aus den wesentlichen Bestandtheilen der Hohofenschlacken mittelst Titansäure auf dem angedeuteten Wege blaue Erdengläser im Kleinen darstellen können! — Die beharrliche Verfolgung dieser Aufgabe führte endlich zu befriedigenden Resultaten. Es gelang, nicht allein durch Zusammenschmelzen von Kieselerde, Kalkerde, Thonerde, Titansäure und Eisen — sämmtlich chemisch rein — *blaugefärbte* Erdengläser zu erzeugen, welche manchen blauen Hohofenschlacken täuschend ähnlich sind, sondern auch aus den genannten Erden in Verbindung mit Titansäure und *eisenfreiem* Zink oder chemisch reinem Zinn.

Ich trage demnach kein Bedenken, die individuelle Ansicht auszusprechen, *dass das blaufärbende Princip in manchen blauen Eisenhohofenschlacken blaues Titanoxyd sei.*

Eine ausführliche Relation über die Versuche, deren Resultate ich in vorstehender Notiz kurz mittheilte, wird in einem der nächsten Hefte dieses Journals erfolgen, so wie ich über-

haupt beabsichtige, die Ermittelung der Zusammensetzung und der Eigenschaften des Titanoxyds zum Gegenstande weiterer Untersuchungen zu machen.

Schliesslich sei mir noch die Bemerkung verstattet, dass das blaue Titanoxyd auch in *technischer* Beziehung Beachtung verdient. Ich habe mittelst desselben auf Porcellan blaue Glasuren erzeugt, welche zwar nicht die Lieblichkeit der Kobaltglasuren besitzen, diesen aber unter allen anderen blauen Glasuren am nächsten kommen, überdiess eine ziemliche Dicke zeigen.

Freiberg, im Dec. 1839.

LII.

Ueber die Beryllerde.

Ueber das Verhalten der Beryllerde gegen die Alkalien sind gleichzeitig von C. G. Gmelin und dem Grafen F. Schaffgotsch sehr interessante Beobachtungen gemacht worden.

Reine salzsaure Beryllerde, bemerkt der zuerst genannte Chemiker *), löst sich in einem Ueberschusse von *kalter* kaustischer Kalilauge vollkommen auf; wird aber die Flüssigkeit erhitzt (es ist nicht einmal nothwendig sie bis zum Sieden zu erhitzen), so scheidet sich die Beryllerde, wenn die Flüssigkeit hinreichend mit Wasser verdünnt ist, so vollständig aus, dass, wenn die abfiltrirte Flüssigkeit zuerst mit Salzsäure, hierauf mit Ammoniak übersättigt wird, keine Spur des Niederschlages entsteht. Die aus ihrer Auflösung in Kalilauge ausgeschiedene Beryllerde hat ihre Auflöslichkeit in kalter Kalilauge gänzlich verloren. Wird dagegen Beryllerde aus ihren Auflösungen in Säuren durch kaustisches Ammoniak niedergeschlagen, hierauf mit kochendem Wasser wiederholt ausgewaschen, oder mit Wasser, unter Zusatz von kaustischem Ammoniak, längere Zeit gekocht, so wird sie dadurch ihrer Fähigkeit, in kalter kaustischer Kalilauge sich aufzulösen, nicht verlustig, vielmehr löst sie sich darin mit grösster Leichtigkeit auf. Die Beryllerde geht, wenn sie durch Kochen ihrer Auflösung in Kali niedergeschlagen wird, keine Verbindung mit dem Kali ein; denn

---

*) Poggend. Ann. 1840. No. 5.

an man die gut ausgewaschene Erde in Salzsäure auflöst, Auflösung durch kaustisches Ammoniak niederschlägt, die iltrirte Flüssigkeit abdampft und den Rückstand glüht, so ibt keine Spur einer feuerbeständigen Substanz zurück.

Wenn man die Beryllerde in einem Ueberschusse einer *sehr ncentrirten* Kalilauge auflöst, so trübt sich die Auflösung im Kochen nicht; wird sie aber mit einer gewissen Wasser- nge gemischt, so trübt sie sich beim Kochen schwach; fil- rt man die Flüssigkeit und setzt mehr Wasser zu, so erfolgt rkere Trübung beim Kochen, bis endlich alle Beryllerde aus- schieden ist und bei fortgesetztem Verdünnen der Flüssigkeit t Wasser keine weitere Trübung der Flüssigkeit beim Ko- en mehr erfolgt.

Kohlensaures Ammoniak, welches das aus seiner Verbin- ng mit Säuren durch kaustisches Ammoniak niedergeschlagene ryllerdehydrat leicht auflöst, und dessen man sich gewöhn- h zur Trennung der Beryllerde von der Thonerde bedient, t von der aus der Auflösung in Kalilauge durch Kochen aus- schiedenen Beryllerde so gut wie gar nichts auf, auch wenn e grosse Menge einer concentrirten Lösung desselben lange d wiederholt mit der Erde digerirt wird; eben so ist sie in hlensaurem Kali, womit sie digerirt wird, in diesem Zustande nz unlöslich. In Säuren dagegen löst sich eine solche, in ustischem Kali und in kohlensaurem Kali und Ammoniak un- sliche Beryllerde mit grösster Leichtigkeit auf, und wenn sie s dieser Auflösung durch Ammoniak ausgeschieden wird, so sie jetzt sowohl in kaltem kaustischem Kali, als in kohlen- urem Kali und Ammoniak wieder auflöslich.

Wird salzsaure Beryllerde mit einer kalten wässerigen Lö- ng von einfach-kohlensaurem Kali versetzt, so löst sich der iederschlag in einem Ueberschusse des kohlensauren Kali's ieder vollkommen auf. Wird die concentrirte Auflösung ge- cht, so scheidet sich nur wenig Beryllerde aus; sie scheidet ch aber in bedeutender Menge aus, wenn die Flüssigkeit mit elem Wasser verdünnt und dann gekocht wird. Doch ist, ch wenn man eine sehr grosse Wassermenge zugesetzt hatte, e Ausscheidung nicht ganz vollständig, indem aus der abfil- rten und mit Salzsäure gesättigten Flüssigkeit durch kausti- hes Ammoniak noch Spuren von Erde niedergeschlagen werden.

Die aus ihrer Auflösung in kohlensaurem Kali durch chen ausgeschiedene Beryllerde ist schwer auszuwaschen; verschleimt das Papier und das Abwaschwasser läuft äus langsam ab. Vollkommen ausgewaschen, entwickelt sie Salzsäure nicht die geringste Spur von Gas, woraus sich giebt, dass sie weder kohlensaure Beryllerde ist, noch ko saures Kali in chemischer Verbindung enthält. Wird ihre lösung in Salzsäure durch Ammoniak niedergeschlagen un abfiltrirte Flüssigkeit abgedampft, so verflüchtigt sich der R stand beim Erhitzen vollkommen. *In wässrigem kaustis Kali löst sich die aus kohlensaurem Kali durch Kochen geschiedene Beryllerde in der Kälte vollkommen auf*, un der mit Wasser verdünnten Auflösung wird die Beryllerde Kochen ebenfalls vollständig ausgeschieden. Die Bery scheidet sich mithin beim Kochen ihrer Auflösung in k schem Kali in einer anderen Modification aus, als beim K ihrer Auflösung in kohlensaurem Kali; im ersteren Falle i nämlich in kalter kaustischer Kalilauge unauflöslich, im l ren auflöslich.

Zur Trennung der Beryllerde von der Thonerde biet nun folgende sehr einfache Methode dar.

Die salzsaure Auflösung beider Erden wird mit eine ten kaustischen Kalilauge so lange versetzt, bis der an entstandene Niederschlag wieder völlig verschwunden ist, auf die mit Wasser gehörig verdünnte Flüssigkeit eine telstunde lang im Sieden erhalten wird; die ausgeschieden ryllerde wird ausgewaschen, geglüht und gewogen, die ' erde aber aus ihrer Auflösung in Kali auf die gewöh Weise ausgeschieden. Hat man beide Erden im Zustand Hydrat, wie sie z. B. aus ihrer Auflösung in Salzsäure kaustisches Ammoniak niedergeschlagen werden, so kann sie zuerst mit einer starken Kalilauge erhitzen, hiera Flüssigkeit mit Wasser verdünnen und einige Zeit im S erhalten.

Ist, wie gewöhnlich, den beiden Erden Eisenoxyd b mengt, so scheint das einfachste Mittel, das Eisenoxyd zu fernen, auf den ersten Anblick das zu sein, das Gemeng einem Ueberschusse von kalter kaustischer Kalilauge zu b deln, wodurch die Thonerde und Beryllerde aufgelöst wi

Eisenoxyd dagegen unaufgelöst zurückbliebe. Wenn man auch einen sehr grossen Ueberschuss von Kalilauge andet, so scheidet sich das Eisenoxyd nicht rein aus, sondern rllerdehaltig; die Flüssigkeit geht sehr schwer durch das er, indem der schleimige Niederschlag die Poren desselben stopft; sie erscheint zwar vollkommen klar, ist jedoch gelb- ı gefärbt, und es scheidet sich nach einigen Tagen, auch nn sie in einem gut verschlossenen Gefäss aufbewahrt wird, ch etwas unreines Eisenoxyd aus derselben aus.

Ich bediente mich daher zur Trennung dieser drei Salzsen folgender Methode. Die salzsaure Auflösung derselben rd mit kalter kaustischer Kalilauge so lange versetzt, bis das sgeschiedene Eisenoxyd eine hellbraune Farbe hat, die bei eiterem Zusatz von Kali nicht dunkler wird; hierauf wird die üssigkeit mit Wasser verdünnt, zum Sieden erhitzt und eine ertelstunde lang im Sieden erhalten. Die ausgeschiedene eienhaltige Beryllerde wird auf einem Filter ausgewaschen, geüht und gewogen, die in der Kalilauge aufgelöste Thonerde ier auf die gewöhnliche Weise ausgeschieden. Die eisenhalge Beryllerde wird hierauf mit Salzsäure digerirt, in welcher e sich im geglühten Zustande zwar langsam, aber vollständig iflöst, der Ueberschuss der Säure durch Abdampfen grösstenteils entfernt, hierauf die Flüssigkeit mit einer concentrirten alilauge gelinde erwärmt, bis das Eisenoxyd mit der ihm eienthümlichen Farbe und flockig sich ausgeschieden hat, worauf ı ausgewaschen, geglüht und gewogen wird. Zieht man sein ewicht von dem der eisenhaltigen Beryllerde ab, so erhält man as Gewicht der reinen Beryllerde.

Die Beobachtungen des Hrn. Grafen Schaffgotsch, *Pogg. nn. 1840. No. 5,* bestätigen das Vorstehende.

LIII.

Preisaufgaben.

1) Physiologische Preise.

In Bezug auf die am 28. Mai 1838 aufgegebenen und im 01sten Stücke der *Göttinger gelehrten Anzeigen* desselben Jahes veröffentlichten *Preisaufgaben* machen die Unterzeichneten ekannt:

Dass eine Beantwortung der ersten Aufgabe

„eine auf genaue und quantitative Versuche begründete forschung

a) der zuerst von Eberle beobachteten, auflösenden chymificirenden Wirkung, welche die Schleimhaut des Ma bei Gegenwart einer Säure auf die Nahrungsmittel ausübt;

b) der Wirkungsweise des Lab bei der Gerinnung der Mil nicht eingegangen ist, und dieselbe daher mit der Bestimm von Neuem aufgegeben wird, dass spätestens am 1. März 1 die Beantwortungen derselben eingegangen sein müssen;

dass dagegen der mit dem Motto „*Dies diem docet*“ zeichneten Beantwortung der zweiten Preisaufgabe

„ob die sogenannten unorganischen Elemente auch dan den Pflanzen sich finden, wenn sie denselben von aussen nicht d geboten werden, und ob jene Elemente so wesentliche Besta theile des vegetabilischen Organismus sind, dass dieser sie seiner vollständigen Ausbildung durchaus bedarf?“

der Preis zuerkannt werden soll, sobald der Verfasser s werthvolle Arbeit vervollständigt haben wird:

1) durch eine genaue chemische Analyse des von ihm den angestellten Versuchen angewandten, mit Säuren behan ten Sandes;

2) durch die Untersuchung der Einwirkung, welche l *gere* Zeit hindurch angewandtes kohlensäurehaltiges Wasser solchen Silicate enthaltenden Sand etwa ausübt, und

3) durch die Ausmittelung des Einflusses, den etwa Substanz der Gefässe, in denen die analysirten Pflanzen er gen wurden, auf den Gehalt derselben an unorganischen I menten gehabt haben, was am füglichsten auf die Weise wi geschehen können, dass der Verfasser noch mit wenigstens *ner* schnellwachsenden Pflanze (z. B. mit Buchweizen Kresse) vergleichende Versuche in Blumentöpfen von der her benutzten Art und in Glasgefässen anstellte.

Auch wünscht man, dass der Verfasser die Beantwor der ersten Abtheilung der Preisfrage bestimmter hervorhöbe, erwartet, dass derselbe eine Probe des zu den Versuchen nutzten Sandes, so wie von den nachträglich noch zu anal renden Pflanzen einschicke.

Zugleich haben die Unterzeichneten anzuzeigen, dass

he Freund der Wissenschaft, von welchem die Preise für die
ung der obigen Aufgaben ausgesetzt sind, wiederum zwei
eise, jeden von 30 Pistolen, bestimmt hat:

1) Für eine gründliche physiologisch-chemische Untersu-
ng der Natur des *Chlorophylls*, mit besonderer Berücksich-
ng der Elementarzusammensetzung seiner Bestandtheile, und
jenigen Folgerungen, welche daraus hinsichtlich seiner Ent-
hung und seiner Veränderungen in den Pflanzen gezogen wer-
n können.

2) Für die Lösung der Frage: „Ist der *Milchzucker* aus
r Milch verschiedenartiger Thiere identisch, oder giebt es ver-
hiedene Arten von Milchzucker?" — Es wird verlangt, dass
r Milchzucker wenigstens aus den folgenden sechs Milchar-
, nämlich aus Hunde-, Kuh-, Pferde-, Esel-, Ziegen- und
auenmilch rein dargestellt, dass von diesen sechs Milchzuk-
rproben das Atomgewicht bestimmt und die Elementaranalyse
macht, so wie dass in Bezug auf ihre Eigenschaften nament-
h auch die Frage entscheidend beantwortet werde, ob und
ter welchen Umständen sie gährungsfähig seien und welche
oducte sie bei der Gährung liefern.

Die Concurrenzschriften müssen in deutscher, lateinischer
er französischer Sprache leserlich geschrieben und mit einem
otto, so wie mit einem versiegelten Zettel, welcher aussen
t demselben Motto bezeichnet ist, innen aber den Namen,
and und Wohnort des Verfassers enthält, vor dem 1. März
342 an einen der Unterzeichneten portofrei eingesendet werden.

Göttingen, den 28. Mai 1840.

F. G. Bartling. A. A. Berthold. F. Wöhler.

) *Auszug aus dem Programm der holländischen Gesellschaft der Wissenschaften zu Harlem für das Jahr 1840.*

Die Gesellschaft wiederholt folgende Fragen aus dem Ge-
ete der Chemie zur Beantwortung vor dem 1. Januar 1842.

1) Welches ist die Natur des Chlorophylls (Phyllochlor,
hromüle) in den Pflanzen? Welche Form und Zusammensez-
ng besitzt dasselbe, und welches sind die Charaktere, durch
e es sich von den übrigen vegetabilischen Substanzen unter-
heidet? Ist es verschieden nach Verschiedenheit der Pflanzen,

und worin liegt diese Verschiedenheit? *(qu'est ce qui con cette difference?)* Welches sind die Umstände, durch d während der Vegetation in den Pflanzen erzeugt, verändert modificirt wird? *(S. Pelletier und Caventou, Ann. de c et phys. T. IX. 194. Macaire Prinsep. ibd. T. 38. Mulder Scheikundig Archiv. T. II. p. I.)* Berzel Untersuchungen sind nicht erwähnt und scheinen der Gesell unbekannt geblieben zu sein.

2) Da die Versuche von Lavoisier, Seguin, H. D Pfaff, Allen und Pepys, Dulong, Despretz, Prout Andern über die Respiration in mehreren Fällen widersprec Resultate gegeben haben und unsere chemischen Kenntnis Bezug auf diesen Gegenstand noch sehr beschränkt sin verlangt die Gesellschaft eine kritische Revision und, so nöthig, die Wiederholung dieser Versuche, so wie die L folgender Fragen: Welches ist der Unterschied in der Zu mensetzung der eingeathmeten und der ausgeathmeten Wird während der Respiration Stickstoff absorbirt? Ist dem Sauerstoff der Luft gleiche Menge von Sauerstoff in bindung mit Kohlenstoff in dem ausgeathmeten kohlens Gase enthalten? Wird Stickstoff bei der Respiration au Blute ausgeschieden? Was bemerkt man im Allgemeinen rend der Respiration der Thiere verschiedener Classen? W Folgerungen lassen sich aus einer ausgedehnteren Kenntniss d spiration zur Erklärung der Veränderungen ziehen, welc Blut durch dieselbe erleidet? (Die Gesellschaft wünscht man sich bei Beantwortung dieser Fragen an Thatsachen ohne sich in gewagte Vermuthungen einzulassen.)

3) Welches ist die Zusammensetzung der Eisenerz sich in Holland finden, und welche derselben können zur stellung von gutem Eisen dienen? Welche Eisensorten kan aus den Erzen dieses Landes fabriciren, und in welcher sammenhange steht die Zusammensetzung dieser Erze z daraus dargestellten Eisen? Welches sind die Eigenschaft unterscheidenden Charaktere der aus mehreren Oxyden stellten Eisensorten, und welche Modificationen muss m den gewöhnlichen Verfahrungsweisen eintreten lassen, u Eisenfabrication zu verbessern?

4) Unter die folgenreichsten Entdeckungen, welche vorz

neues Licht auf die Erscheinungen des lebenden Körpers zu werfen scheinen, gehört die einer neuen chemischen Wirkung, welche Hr. Berzelius *Katalyse* nennt. Die Gesellschaft verlangt, dass diese Wirkung in allen ihren Beziehungen studirt werde, dass man die Substanzen, welche diese Wirkung gezeigt haben, unter sehr verschiedenen Umständen auf einander wirken lasse, dass man suche, die Katalyse bei Körpern nachzuweisen, wo sie noch nicht beobachtet worden ist, und dass man untersuche, ob sie sich in dem organischen Gewebe der Pflanzen und Thiere nachweisen lasse; endlich dass man, wenn diess der Fall ist, untersuche, welche Folgerungen daraus für die Erklärung der Erscheinungen an lebenden Körpern gezogen werden können?

5) Weshalb ist die Anwendung der stark erhitzten Luft bei Hohöfen so vortheilhaft? Kann die erhitzte Luft auch bei anderen Operationen, denen man das Eisen für verschiedene Zwecke unterwirft, mit Vortheil angewendet werden, ausser bei denen, wo sie schon im Gebrauch ist? Kann endlich die Anwendung der heissen Luft die der kalten bei der Fabrication anderer Substanzen, ausser dem Eisen, wo sie bis jetzt noch nicht angewendet worden ist, mit Vortheil ersetzen?

Ferner wird zur Beantwortung vor dem 1. Januar 1841 folgende chemische Frage aufgestellt:

Mehrere vegetabilische Substanzen, welche von den Chemikern *indifferente* genannt werden, besitzen neben generischen Beziehungen specifische Verschiedenheiten (*joignent des rapports génériques à des différences spécifiques*). Die Gesellschaft verlangt, dass man untersuche, ob die Wissenschaft schon hinlänglich vorgerückt ist, um mit Sicherheit die Ursachen dieser Erscheinung bestimmen zu können, und wünscht, dass man dieselben angebe, wenn die Frage bejahend beantwortet wird *).

---

*) Zur Beantwortung vor dem 1. Januar 1841 sind noch 21 früher aufgestellte Fragen wiederholt worden, deren Aufführung wir hier für überflüssig halten, da der Termin für die Beantwortung bereits zu nahe ist. Es finden sich unter denselben übrigens, eben so wie unter den vorstehend aufgeführten Fragen, mehrere, durch deren genügende Beantwortung neben der goldenen Medaille noch ein Beträchtliches an unsterblichem Ruhme würde zu gewinnen sein.

E.

Der Preis für die genügende Beantwortung jeder di Fragen ist eine goldene Medaille von 150 Gulden an We und überdiess eine Gratification von 150 holl. Gulden, wenn Beantwortung derselben werth erkannt wird. Die Beantw tungen werden deutlich geschrieben, in holländischer, franz sischer, englischer, italiänischer, lateinischer oder deutscher Sp che (mit lateinischen Lettern) und frankirt, mit versiege Zetteln nach üblicher Weise, an Hrn. J. G. S. van Bre beständigen Secretär der Gesellschaft, eingesandt.

LIV.

Literarische Nachweisungen.

Archiv der Pharmacie. Von Brandes und Wacken der. Febr. 1840.

Ueber Hydrargyr. ammoniato-muriatic. Von Geiseler.

Ueber die Bereitung des Antimonoxyds. Von R. Brandes.

Darstellung von Cuprum sulphurico-ammoniatum in schönen K stallen.

Ueber die Darstellung des kryst. Schwefelnatriums. V. Gueran

Dasselbe. März.

Analyse des Blutes. Von Simon. (Fortsetzung.)

Ueber das Verfahren, die Zusammensetzung der Harnsteine zu kennen. Von Chevallier.

Ueber die destillirten Wässer. Von Brendecke.

Ueber Fermentat. ericae vulg. Von Bley.

Eigenschaft der Schwefelsäure (Temperaturerhöhung bei der K ... betreffend). *Von Hansmann.*

Darstellung der Borsäure. Von Wackenroder.

Chemische Notizen. Von R. Brandes.

Dasselbe. April.

Ueber Geranin, den Bitterstoff des Geranin. Von Müller.

Analysen organischer Substanzen u. Flüssigkeiten. Von Simo

Ueber Arzneibereitung. Von Jahn und Stratingh.

Besondere Krystallisation des Figuier'schen Goldsalzes. V *Bley.*

Ann. der Physik und Chemie. Von Poggendorff. Ergä zungsb. Bd. 1. Stück 1.

... chemischen Zersetzung des Wassers der wichtigst Salzseen und Salzbäche in der Kirgisensteppe und der Krim ... (Aus dessen früher angezeigtem Reisewerke.)

... Zerlegung des Wassers vom schwarzen, asowsch ... kaspischen Meere. Von Göbel.

LV.

rtgesetzte Untersuchungen über den Xylit und seine Zersetzungsproducte.

Von

ALOMON WEIDMANN und EDUARD SCHWEIZER
in Zürich.

(Von den Verff. mitgetheilt aus Pogg. Ann.)

Die Untersuchungen über den Xylit und seine Zersetzungs-ducte haben wir fortgesetzt, und glauben, neue Beweise für theoretischen Ansichten erhalten zu haben, welche wir in serer letzten Abhandlung *) über diese Verbindungen auf-stellt haben.

Wir werden uns zuerst mit denjenigen Körpern beschäfti-n, welche als Verbindungen von Holzäther mit den verschie-nen Oxyden des Acetyls betrachtet werden müssen. Hierher hören die folgenden:

Acetylsaures Methyloxyd	$(C_2 H_6) O + (C_4 H_6) O_3$
Acetyligsaures Methyloxyd (Mesiten)	$(C_2 H_6) O + (C_4 H_6) O_2$
Unteracetyligsaures Methyloxyd (Xylit)	$(C_2 H_6) O + (C_4 H_6) O_{1½}$
Acetyloxyd-Methyloxyd (Mesit)	$(C_2 H_6) O + (C_4 H_6) O$
Acetyloxydul - Methyloxyd (Xylit-naphta)	$(C_2 H_6) O + (C_4 H_6) O_{½}$.

Die Untersuchung über die Einwirkung des Kali's und Ka-ms auf den essigsauren Holzäther und das Mesiten wurde rvollständigt. Dann haben wir die Einwirkung der Schwe-läure auf sämmtliche Verbindungen einem genaueren Studium terworfen. Es hat sich hieraus ergeben, dass die Schwefel-ure diese Körper bei gewöhnlicher Temperatur in dieselben offe zerlegt, in welche sie durch die Einwirkung des Kali's rfallen, was für die Theorie dieser Verbindungen nicht ohne deutung ist.

*) Poggend. Annal. XXXXIX. S. 135 u. 293. S. a. d. J. Bd. IX. 59.

An diese Verbindungen haben wir noch einige Unter chungen über die übrigen Zersetzungsproducte des Xylits gereiht, wie die Untersuchung der Einwirkung der Schwef säure auf Xylitharz und Xylitöl, und eine genauere Unter chung des Methols.

Verhalten des essigsauren Holzäthers zu Kalium.

Kalium wirkt ziemlich lebhaft unter Wärmeentwickel auf essigsauren Holzäther ein, so dass man im Anfange Gefäss abkühlen muss. Es findet dabei keine Gasentwickel statt, hingegen scheidet sich sogleich ein weisses Salz in Fl ken aus, und gegen das Ende der Einwirkung bräunt sich Masse ein wenig. Nachdem wir auf diese Weise die Zers zung so weit als möglich fortgesetzt hatten, destillirten wir Ganze auf dem Wasserbade. Das geistige Destillat war, se Eigenschaften und seiner Zusammensetzung zufolge, unzers ter essigsaurer Holzäther.

0,301 desselben gaben:

Kohlensäure	0,530	=	Kohlenstoff	0,1465
Wasser	0,229	=	Wasserstoff	0,0254.

In 100 Theilen:

Kohlenstoff	48,68
Wasserstoff	8,43
Sauerstoff	42,89
	100,00.

Der Rückstand wurde mit Wasser übergossen, wobe sich löste und sich nur eine geringe Menge von Harz abschied, wieder auf dem Wasserbade destillirt, das Destillat mit Ch calcium zusammengestellt und dann abermals der Destillation terworfen. Was hierbei überging, war, wie man gleich se wird, ein Gemenge von essigsaurem Holzäther mit Holzgeist. I Analyse davon lieferte folgendes Resultat:

0,223 Substanz gaben:

Kohlensäure	0,371	=	Kohlenstoff	0,1016
Wasser	0,219	=	Wasserstoff	0,0243.

In 100 Theilen:

Kohlenstoff	45,56
Wasserstoff	10,76
Sauerstoff	43,68
	100,00.

Nachdem man das rückständige Chlorcalcium mit einigen
opfen Wasser übergossen hatte, wurde es wieder auf dem
asserbade destillirt und dabei ein geistiges Destillat erhalten,
s in seinen Eigenschaften ganz mit Holzgeist übereinkam;
Analyse desselben gab folgendes Resultat:

0,237 Substanz gaben:

Kohlensäure	0,310	=	Kohlenstoff	0,0857
Wasser	0,253	=	Wasserstoff	0,0281.

In 100 Theilen:

Kohlenstoff	36,16
Wasserstoff	11,81
Sauerstoff	52,03
	100,00.

Nachdem die durch Einwirkung von Kalium auf essigsau-
n Holzäther erhaltene Masse auf die angeführte Weise be-
ndelt worden war, wurde die etwas braun gefärbte alkali-
he Lösung in mehrere Theile getheilt und damit folgende
ersuche vorgenommen:

Eine kleine Menge von der Lösung absorbirte in einer
aduirten Glasröhre, die mit Quecksilber gesperrt war, eine
erkbare Menge von Sauerstoff.

Eine andere Quantität wurde mit etwas Essigsäure über-
ttigt und dann mit salpetersaurem Silberoxyd erhitzt, wobei
gleich eine sehr starke Reduction erfolgte.

Ein dritter Theil wurde mit Schwefelsäure übersättigt und
r Destillation unterworfen. Dabei erhielt man ein stark sau-
s Destillat, auf dem einige Oeltropfen schwammen. Dasselbe
rde mit kohlensaurem Baryt gesättigt und die Lösung nach
r Filtration abgedampft. Es blieb dabei ein etwas gelblich
färbtes Salz zurück, welches in seinen Eigenschaften mit dem
sigsauren Baryt übereinstimmte. Eine Barytbestimmung fiel
gendermaassen aus:

0,140 Substanz gaben 0,105 kohlensauren Baryt=0,0815
er 58,21 p.C. Baryt. Dieses Salz war also jedenfalls es-
saurer Baryt.

Eine neue Quantität der alkalischen Lösung wurde, nach-
m sie durch Filtriren von der geringen Menge des indifferen-
n Harzes getrennt worden war, mit Salpetersäure übersättigt,
obei sich höchst wenig eines sauren Harzes abschied. Aus

[illegible] Flüssigkeit wurde alsdann durch [illegible] ein gelblicher Niederschlag [illegible] eine unbedeutende Menge [illegible] Substanz abschied, welche [illegible] Kalium auf Xylit bildet.

[illegible] geht hervor, dass bei der Einwirkung [illegible] Holzäther die gleiche Zersetzung [illegible] wie bei der Einwirkung des Kaliums auf [illegible]

[illegible] der Essigsäure in dem essigsauren [illegible] Sauerstoff; dadurch entsteht [illegible] Oxydationsstufe des Acetyls [illegible] Holzäther verbindet.

Wir [illegible] auseinandersetzen, warum bei der [illegible] nicht Mesit, Xylitnaphta, Xylitöl und Xy[illegible] Die Oxyde des Acetyls, welche [illegible] können, sind Acetyloxyd, die a[illegible] Säure [illegible] Säure.

[illegible] Holzätherkali entstehen, so müsste [illegible] Gemenges Aldehyd erhalten werden [illegible] spricht.

[illegible] würde die Annahme, dass acetyligsaures [illegible] Resultaten übereinstimmen. [illegible] würde dann gerade hinreichen, [illegible] und der Holzäther würde [illegible] In dieser Verbindung würde derse[illegible] Wassers spielen $(KO + C_4 H_6 O_2)$ [illegible] als ein basisches Salz betrach[illegible] Holzäther 1 At. Kali vertritt:

$$\left.\begin{matrix} KO \\ (C_2 H_3) O \end{matrix}\right\} + C_4 H_6 O_2.$$

[illegible] durch Wasser in Holzgeist und neutral [illegible] Kali. [illegible] an, der Holzäther würde si[illegible] Kali [illegible] indem Kalium einem anderen Atom [illegible] entziehen würde, so müsste ein[illegible] oder Mesit und die daraus dur[illegible] Körper gebildet werden, w[illegible]

[illegible] sich die Zersetzung erklären, wenn m[illegible]

immt, es bilde sich unteracetyligsaures Kali und ein Holz-
erkali, welches auf 1 At. Kali 2 At. Holzäther enthält.
Sauerstoffmenge der Essigsäure in dem essigsauren Holz-
er reicht dann gerade hin, so viel Kalium zu oxydiren, als
li nothwendig ist, um die unteracetylige Säure und den Holz-
er zu binden, und es ist daher die theilweise Reduction ei-
anderen Theils essigsauren Holzäthers unnöthig. Dass das
bildete unteracetyligsaure Kali nicht reducirend auf essigsau-
Holzäther wirkt, versteht sich von selbst.

2 At. essigsaurer Holzäther	$C_{12}\ H_{24}\ O_8$
3 — Kalium	K_3
	$C_{12}\ H_{24}\ O_8\ K_3$
fallen in:	
2 At. unteracetyligsaures Kali	$C_8\ H_{12}\ O_5\ K_2$
1 — Holzätherkali	$C_4\ H_{12}\ O_3\ K$
	$C_{12}\ H_{24}\ O_8\ K_3$.

Verhalten des Mesitens zu Kali und Kalium.

Ueber die Darstellung und Bildung des Mesitens müssen
r hier noch einige Bemerkungen vorangehen lassen. Wir
en gefunden, dass, wenn man wasserfreien Xylit mit glei-
en Theilen Schwefelsäure destillirt, man sehr wenig Mesiten
ält, sondern dass sich fast blos Methol bildet. Wendet man
gegen Xylit an, der eine gewisse Quantität Wasser enthält,
er eine etwas wasserhaltige Schwefelsäure, so bekommt man
e ziemlich beträchtliche Menge von Mesiten. Der Grund
rvon liegt ohne Zweifel darin, dass bei der Vermischung
s wasserfreien Xylits mit concentrirter Schwefelsäure jener
ich im Anfange grösstentheils in Holzätherschwefelsäure ver-
andelt wird, aus der dann bei der weiteren Einwirkung kein
esiten mehr entstehen kann. Ist hingegen der Xylit wasser-
ltig, so wird die Holzätherschwefelsäure nicht so leicht ge-
det und die Schwefelsäure kann dann auf den unzersetzten
lit oxydirend einwirken.

In unserer ersten Arbeit *), bei der Bildung des Mesitens,
ben wir angegeben, dasselbe bilde sich vor der Entwickelung

*) Pogg. Ann. Bd. XXXXIII. S. 593.

[illegible] nach einiger Zeit [illegible]
[illegible] Wir [illegible] auf dem
[illegible] Beim [illegible]
[illegible] auf der Oberfläche [illegible]
[illegible] Wasser [illegible] an Gem[illegible]
[illegible] Xylit lieferte, wäh[illegible]
[illegible] Fl[illegible]
[illegible] W[illegible]
[illegible] nach dem Ab[illegible]
[illegible] Harz lieferte.

[illegible] die Einwirkung des K[illegible]
[illegible] auf Xylit, [illegible]
[illegible] H[illegible]
[illegible] Einwirkung [illegible]
[illegible] als auf Xylit,
[illegible] die Oxydationsst[illegible]
[illegible] desoxydirend
[illegible]

[illegible] auf [illegible] ein, ohne das
[illegible] sich zugleich ein [illegible]
[illegible] Einwirkung nicht im Mi[illegible]
[illegible] Einflusse von Wärme bl[illegible]
[illegible] Einwirkung. Beim Löse[illegible]
[illegible] in Wasser schied sich auf der Oberfläc[illegible]
[illegible] Dieselbe wurde abgeschied[illegible]

[xylits]aurem Baryt lieferte. Eine Barytbestimmung fiel folgen[der]maassen aus:

0,458 Substanz gaben 0,348 kohlensauren Baryt = 0,2700 = 58,95 p.C. Baryt.

Die Erklärung dieser Zersetzung kann folgendermaassen [geg]eben werden: 2 At. Kalium entziehen 2 Atomen Mesiten [2] At. Sauerstoff, wodurch 2 At. Mesit gebildet werden, von [den]en 1 At. augenblicklich durch das gebildete Kali in Ace[tyl]oxydkali und Holzätherkali zerlegt wird. Das Acetyloxydkali [oxyd]irt dann in seinem Entstehungsmomente das andere Atom [Mes]it zu Xylitnaphta und verwandelt sich selbst in xylitsaures [Kal]i, mit welchem die Xylitnaphta verbunden bleibt und so der [weit]eren Einwirkung des Kaliums entzogen wird. Diess erklärt, [wa]rum Xylitöl und Xylitharz, welche durch die Einwirkung [vo]n Kalihydrat auf Mesiten entstehen, bei der Einwirkung von [Ka]lium nicht gebildet werden.

2 At. Mesiten	$C_{12}\ H_{24}\ O_4$
2 — Kalium	K_2
	$C_{12}\ H_{24}\ O_4\ K_2$
[zer]fallen in:	
1 At. xylitsaures Kali	C[illegible] H[illegible] O[illegible] K
1 — Xylitnaphta	C[illegible] H[illegible] O[illegible]
1 — Holzätherkali	C[illegible] H[illegible] O[illegible] K
	$C_{12}\ H_{24}\ O_4\ K_2$

[V]erhalten des essigsauren [illegible] zu [illegible] bei [illegible]

Wird essigsaurer [illegible] zusammengebracht, so [illegible] unter [illegible] Erwärmung und [illegible] gebildet. Es [illegible] gleich anfangs [illegible] Zersetzung des essigsauren Holz[äthers] [illegible] vollständig zersetzt, [illegible] ab und der Geruch des Aethers [illegible], hingegen besitzt das [illegible] Durch Sätti[gung] einer [illegible] mit Kalk, [illegible] der Lösung [illegible] Abdampfen derselben wurde [illegible] holzätherschwefelsaurem [illegible] nach der Trennung vom gröss-

ten Theile des essigsauren Kalks durch Krystallisation und Weingeist, an der Eigenschaft erkannt werden konnte, in höherer Temperatur sich in schwefelsauren Kalk, schwefelsauren Holzäther, welcher durch seinen eigenthümlichen Geruch ausgezeichnet ist, und schweflige Säure zu zersetzen. Eine andere Mischung lieferte nach dem Verdünnen mit Wasser bei der Destillation eine grosse Menge reine Essigsäure. Verschiedene Versuche, welche vorgenommen wurden, die Bildung von anderen Stoffen nachzuweisen, gaben ein negatives Resultat.

Die Einwirkung von Schwefelsäurehydrat auf essigsauren Holzäther besteht also ganz einfach in der Bildung von Holzätherschwefelsäure und Essigsäurehydrat; sie ist ganz analog der Einwirkung des Schwefelsäurehydrats auf essigsaures Kali.

Verhalten des Mesitens zum Schwefelsäurehydrat bei gewöhnlicher Temperatur.

Beim Vermischen von Schwefelsäurehydrat mit Mesiten wird nur sehr wenig Wärme entwickelt und die Mischung färbt sich schwach braun, welche Färbung nach einigen Tagen etwas stärker wird. Beim Vermischen eines solchen Gemenges mit Wasser schied sich ein braunes Oel aus, welches durch Destillation mit Wasser in unzersetztes Mesiten, Mesit, Xylitnaphta, Xylitöl und Xylitharz getrennt werden konnte. Die von diesem Oele getrennte bräunliche Flüssigkeit enthielt Holzätherschwefelsäure, Essigsäure und Spuren von einem Harze. In unserer ersten Arbeit über das Mesiten haben wir zwar angegeben, dasselbe scheine mit Schwefelsäure eine andere Säure als Holzätherschwefelsäure zu bilden: diese Ansicht kam aber daher, dass wir damals das Gemenge von holzätherschwefelsaurem Baryt mit essigsaurem Baryt hatten und mit der Bildung der Essigsäure noch unbekannt waren, da wir überhaupt diesen Gegenstand damals nicht weiter untersuchten. Wir haben die Zersetzungsproducte des Mesitens nach der Isolirung nur qualitativ untersucht, da wir dieselben beim Xylit einer ausführlichen Untersuchung unterworfen haben, welcher durch Schwefelsäure eine ähnliche Zersetzung wie das Mesiten erleidet und welcher uns in grösserer Menge zu Gebote stand.

Auch die Einwirkung des Schwefelsäurehydrats auf Mesiten stimmt, diesen Versuchen zufolge, mit der Ansicht über-

, dass dasselbe acetyligsaurer Holzäther sei. Die Schwefel-
ıre zersetzt dasselbe in Holzätherschwefelsäure und acetylige
ıre, welche noch unzersetztem Mesit Sauerstoff entzieht und
h in Essigsäure verwandelt. Das Mesiten geht durch Sauer-
ffverlust in Mesit und Xylitnaphta über; vielleicht könnte auch
fangs Xylit gebildet werden, zu seiner Nachweisung wären
er grössere Mengen von Mesiten erforderlich. Eben so kann
acetylige Säure ihre reducirende Wirkung besonders mit
ilfe der Schwefelsäure auch noch auf Xylitnaphta erstrecken,
lche dann Holzätherschwefelsäure und Xylitöl liefert. Das
litharz verdankt seine Entstehung blos der Einwirkung
r Schwefelsäure auf Xylitnaphta, welche dadurch in Holz-
erschwefelsäure und Acetyloxydul zersetzt wird, wel-
es, sobald es aus der Verbindung mit Holzäther frei wird,
h zum Theil in Xylitharz umsetzt und zum Theil sich in
sigsäure und Xylitöl verwandelt.

rhalten des Xylits zum Schwefelsäurehydrat bei gewöhnlicher Temperatur.

Ueber das Verhalten des Schwefelsäurehydrats zu Xylit
i gewöhnlicher Temperatur haben wir schon in unserer er-
n Arbeit über denselben einige Versuche mitgetheilt. Eine
nauere Untersuchung dieses Gegenstandes hat die früher mit-
theilten Resultate bestätigt und einige neue hinzugefügt.

Beim Vermischen von Schwefelsäure mit Xylit findet be-
utende Wärmeentwickelung statt, so dass der Apparat abge-
ihlt werden muss, und gleich anfangs färbt sich das Gemisch
ınkelbraun und wird dickflüssig. Beim Vermischen eines Ge-
isches von gleichen Theilen Schwefelsäure und Xylit, wel-
ies einige Tage stehen gelassen worden war, mit Wasser, bil-
te sich eine rothbraune Flüssigkeit, auf welcher sich nach ei-
ger Zeit ein schwerflüssiges schwarzbraunes Oel sammelte.
achdem die untere Flüssigkeit sich geklärt hatte, wurde sie
n dem Oele getrennt. Ein Theil derselben lieferte bei der
stillation über freiem Feuer, nachdem der unzersetzte Xylit
Wasserbade abdestillirt worden war, eine ziemliche Menge
sigsäure. Ein anderer Theil gab nach der Sättigung mit
lk eine farblose Lösung von essigsaurem und holzätherschwe-
saurem Kalk. Den holzätherschwefelsauren Baryt aus einer

solchen Flüssigkeit, dessen Analyse wir in unserer ersten A
handlung mitgetheilt haben, hatten wir durch Krystallisation
Pressen zwischen Fliesspapier dargestellt; das essigsaure S
war also damals in der Mutterlauge zurückgeblieben. Ein d
ter Theil der von dem Oele getrennten Flüssigkeit wurde
kohlensaurem Natron gesättigt, wobei sie sich entfärbte, w
rend eine unbedeutende Menge eines Harzes abgeschieden wu
Ueberhaupt gaben verschiedene Versuche, welche vorgen
men wurden, um die Gegenwart von anderen Stoffen in di
Flüssigkeit nachzuweisen, blos einige Spuren von den Neb
producten, welche auch bei der Einwirkung von Kali auf X
erhalten werden.

Das von der so eben beschriebenen Flüssigkeit getre
braune Oel wurde mit Wasser gewaschen und dann mit W
ser destillirt, wobei ein farbloses Oel überging, während
dunkelbraunes Harz zurückblieb.

Das flüchtige Oel war ein Gemenge von Mesit, Xylitna
und Xylitöl. Durch fractionirte Destillation, wobei das Des
in 5 Portionen gesammelt wurde, konnten diese Stoffe i
werden, was durch die folgenden Analysen bestätigt wurd

I. 0,232 der ersten Portion gaben:

Kohlensäure	0,530 =	Kohlenstoff	0,1465
Wasser	0,220 =	Wasserstoff	0,0244.

II. 0,276 der dritten Portion gaben:

Kohlensäure	0,680 =	Kohlenstoff	0,1880
Wasser	0,259 =	Wasserstoff	0,0288.

III. 0,247 der fünften Portion gaben:

Kohlensäure	0,727 =	Kohlenstoff	0,2010
Wasser	0,230 =	Wasserstoff	0,0256.

In 100 Theilen:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	63,15	68,12	81,38
Wasserstoff	10,52	10,44	10,36
Sauerstoff	26,33	21,44	8,26
	100,00	100,00	100,00.

Das Harz, welches bei der Destillation mit Wasse
rückgeblieben war, wurde in 95procentigem Alkohol gelös
dann mit 70procentigem vermischt, wodurch eine grosse M
von gelben Flocken niedergeschlagen wurde, welche sich

iger Zeit, besonders beim gelinden Erwärmen, zu einer roth-
lben harzigen Masse sammelten. Beim Verdunsten der Lö-
ng, aus welcher das gelbe Harz gefällt worden war, blieb
s gewöhnliche Xylitharz zurück, welches die folgende Ana-
e bestätigte.

0,348 Substanz gaben:

Kohlensäure	1,000 =	Kohlenstoff	0,2765
Wasser	0,315 =	Wasserstoff	0,0350.

In 100 Theilen:

Kohlenstoff	79,45
Wasserstoff	10,06
Sauerstoff	10,49
	100,00.

Nachträglich wollen wir noch bemerken, dass wir bei den
unserer vorhergehenden Abhandlung angeführten Harzanalysen,
wie bei den hierher gehörigen, in das Ende der Verbren-
ungsröhre ein Gemenge von chlorsaurem Kali mit Kupferoxyd
bracht haben.

Ein Theil dieses Harzes wurde mit kohlensaurem Kali und
lpeter geschmolzen und der Salzrückstand auf Schwefelsäure
tersucht; es ergab sich aber, dass dieses Harz keinen Schwe-
l enthielt.

Das durch schwachen Weingeist gefällte gelbe Harz wurde
ehrmals in starkem Weingeist gelöst und wieder durch schwä-
ieren gefällt, um es von allem anhängenden braunen Harze zu
inigen, und dann längere Zeit im Wasserbade geschmolzen.
ur Unterscheidung der beiden Harze kann man sie einstwei-
n mit den Namen braunes und gelbes Xylitharz bezeichnen.

Im reinen Zustande stellt das gelbe Xylitharz eine roth-
elbe spröde Masse dar, welche beim Reiben nicht weich wird
ie das braune. Im Wasserbade schmilzt es leicht, in star-
em Weingeist und Aether ist es mit gelber Farbe löslich, in
hwachem Weingeist hingegen ist es fast unlöslich. Von Ka-
auge wird es nicht angegriffen. Die weingeistige Lösung des-
lben wird von einer weingeistigen Lösung des essigsauren
leioxyds nicht gefällt, durch Zusatz von Ammoniak aber ent-
eht ein gelber flockiger Niederschlag. Eine Untersuchung des-
lben auf Schwefel gab ein negatives Resultat. Die Elemen-
ranalyse fiel folgendermaassen aus:

I. [illegible] [illegible] gaben:

[illegible]	[illegible]	= Kohlenstoff	0,1949
[illegible]	[illegible]	= Wasserstoff	0,0244.

II. [illegible] [illegible] gaben:

[illegible]	[illegible]	= Kohlenstoff	0,1877
[illegible]	[illegible]	= Wasserstoff	0,0228.

In [illegible] Theilen:

[illegible]	[illegible]	80,55
[illegible]	[illegible]	9,79
[illegible]	9,84	9,66
	[illegible]	100,00.

[illegible] [illegible] [illegible] [illegible] demnach dieselbe Zusam [illegible] [illegible] [illegible] [illegible], und wir kennen also jetzt wie [illegible] [illegible] [illegible] wahrscheinlicher polymere Ve [illegible] [illegible] $(C_8 H_8) O_4$ oder $C_8 H_{12} O$ in der [illegible] [illegible] [illegible] [illegible], dessen Formel wahrschei [illegible] = [illegible] — 30 ist, als ein höheres Oxyd [illegible] [illegible] [illegible], und das gelbe Xylitharz.

Die [illegible] des Xylits durch Schwefelsäure ging [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] auf 2 Th. Xylit nur [illegible] [illegible] [illegible]. Beim Vermischen eines solchen [illegible] [illegible] [illegible] wurde nur wenig Oel abgeschieden, [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] und Xylitnaphta bestand. Bei [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] auf 1 Th. Xylit ging [illegible] [illegible] [illegible], [illegible] beim Vermischen mit Wasser nur [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] abgeschieden wurde, welches [illegible] [illegible] [illegible]; zugleich bildete sich etwas schw [illegible] [illegible].

[illegible] [illegible] also den Xylit auf ähnl [illegible] [illegible] [illegible]: es bildet sich Holzätherschwefels [illegible] [illegible] abgeschieden wird, welche im Momente [illegible] [illegible] wird, noch unzersetzten Xylit zu Mesit und [illegible] [illegible] zu Xylitnaphta reducirt und sich so in Essigs [illegible]. Das Xylitöl und Xylitharz entstehen aus der [illegible], wie wir es beim Mesiten entwickelt haben. Das g [illegible] scheint aus dem braunen durch einen katalytis [illegible] der Schwefelsäure zu entstehen.

erhalten des Mesits zur Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur.

Mesit färbt sich beim Vermischen mit Schwefelsäure unter ıwacher Wärmeentwickelung dunkelbraun. Beim Vermischen es solchen Gemisches, welches einige Zeit sich selbst übersen worden war, mit Wasser, bildete sich, wie beim Xylit, e rothbraune Flüssigkeit, auf welcher sich ein dickes brau- s Oel sammelte. Die wässrige Flüssigkeit enthielt dieselben oducte wie diejenigen, welche aus Xylit entstehen, nämlich hwefelsäure, Holzätherschwefelsäure, Essigsäure und Spuren ı Harz, nur mit dem Unterschiede, dass die Menge der Es- säure im Vergleich zur Holzätherschwefelsäure geringer war. en so enthielt das Oel dieselben Substanzen wie dasjenige aus :lit, nämlich noch unzersetzten Mesit, Xylitnaphta, Xylitöl und unes und gelbes Xylitharz. Diese Stoffe wurden auf die- be Weise isolirt und näher untersucht, wie es beim Xylit gegeben wurde.

Die Einwirkung der Schwefelsäure auf den Mesit beruht ıo darin, dass derselbe in Holzätherschwefelsäure und Ace- oxyd zerlegt wird, welches letztere in dem Augenblicke, in n es frei wird, noch unzersetzten Mesit zu Xylitnaphta re- cirt und selber in Essigsäure übergeht. Die Bildung des Xy- öls und Xylitharzes geschieht durch die Einwirkung der Schwe- säure auf Xylitnaphta.

rhalten der Xylitnaphta zur Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur.

Beim Vermischen von Schwefelsäure mit Xylitnaphta wurde enfalls eine dicke dunkelbraune Flüssigkeit erhalten, welche m Vermischen mit Wasser, nachdem sie einige Zeit stehen lassen worden war, eine rothbraune Flüssigkeit lieferte, wel- e Schwefelsäure, Holzätherschwefelsäure, Essigsäure und uren von Harz enthielt; die Menge von Essigsäure war hier :h geringer als beim Mesit. Aus dieser Flüssigkeit sammelte h ein Oel, welches aus unzersetzter Xylitnaphta, Xylitöl und unem und gelbem Xylitharz bestand. Die Trennung und nä- e Untersuchung dieser Stoffe wurde wieder auf dieselbe Weise genommen, wie es schon früher angegeben wurde.

Die Erklärung dieser Zersetzung ist schon beim Mesit
auseinandergesetzt worden.

Gelegentlich wollen wir noch bemerken, dass Laurent*
schon vor längerer Zeit einen Körper bekannt gemacht hat, we
cher dieselbe Elementarzusammensetzung besitzt wie die Xyli
naphta und nach den angegebenen Eigenschaften einige Äh
lichkeit mit derselben hat. Er hat ihn bei der Behandlung e
nes öligen Körpers mit Salpetersäure und nachheriger Destill
tion erhalten, der sich bei der trocknen Destillation von essig
saurem Kalk in geringer Menge bildet, vielleicht das Dumas
von Kane; die wenigen Angaben aber, welche über dies
Körper, so wie über denjenigen, aus welchem er erhalten wurd
vorliegen, können über die Identität dieses Stoffes mit der X
litnaphta nicht entscheiden. Immerhin aber verdient der Kö
per von Laurent bei dieser Gelegenheit wieder in's Gedäch
niss zurückgerufen zu werden.

Verhalten der abgehandelten Verbindungen bei der Destill tion mit Schwefelsäurehydrat.

Bei der Destillation von essigsaurem Holzäther mit Schw
felsäurehydrat erhält man ein Destillat, welches Essigsäure u
schweflige Säure enthält. Im Rückstande bleibt eine schwa
kohlige Masse.

Das Verhalten des Mesitens bei der Destillation mit Schw
felsäure wurde schon in unserer ersten Abhandlung beschr
ben; die Producte sind dieselben wie diejenigen aus dem
sigsauren Holzäther, nur bildet sich aus dem Mesiten n
Methol.

Eben so wurde schon früher die Einwirkung der Schw
felsäure auf Xylit bei der Destillation bekannt gemacht.
wollen hier nur noch einmal des Zusammenhanges wegen
Destillationsproducte aufführen. Dieselben sind bei Anwend
einer grossen Menge von Schwefelsäure: Essigsäure, schw
lige Säure, schwefelsaurer und essigsaurer Holzäther. V
die Destillation mit weniger Schwefelsäure vorgenommen,
noch besser mit einer Säure, welche ein wenig mehr Wa

---

*) *Annal. de chim. et de phys. T. LXVI. pag. 318.*

die gewöhnliche enthält, so bilden sich Essigsäure, schwefe Säure, Mesiten und Methol.

Mesit und Xylitnaphta zeigen bei der Destillation mit Schwesäure dieselben Erscheinungen wie Xylit. Das Destillat entk Essigsäure, schweflige Säure, Mesiten und Methol, wähd in der Retorte eine schwarze kohlige Substanz zurückibt; eine schwächere Schwefelsäure begünstigt hier ebenls die Bildung von Mesiten. Zur festeren Begründung die- Angaben haben wir Mesiten, welches aus Mesit erhalten rden war, analysirt. Dasselbe war durch fractionirte Destillon von noch unzersetztem Mesit getrennt worden.

0,146 Substanz gaben:

Kohlensäure	0,296 =	Kohlenstoff	0,0818
Wasser	0,130 =	Wasserstoff	0,0144.

In 100 Theilen:

Kohlenstoff	56,03
Wasserstoff	9,86
Sauerstoff	34,11
	100,00.

Das Mesiten, welches aus Xylitnaphta erhalten worden war, ss sich schon durch seine Eigenschaften, besonders durch den depunct, leicht von der Xylitnaphta unterscheiden.

Das Interessanteste bei der Destillation der Schwefelsäure t diesen verschiedenen Verbindungen ist die Oxydation der rbindungen des Holzäthers mit den niedrigeren Oxydationsfen des Acetyls zu einer Verbindung des Holzäthers mit einm höheren Oxyde.

ber das specifische Gewicht des Dampfes der abgehandelten Verbindungen.

Die Bestimmungen des specifischen Gewichts des Dampfes ser Verbindungen finden sich in unseren beiden vorhergenden Abhandlungen, ausgenommen diejenige des Mesits, welo wir hier nachtragen und an die wir einige Betrachtungen er das spec. Gew. des Dampfes der sämmtlichen Verbindunn anknüpfen wollen.

Zur Bestimmung des spec. Gewichts des Dampfes des Mes wurde Mesit angewandt, welcher durch Einwirkung von lihydrat auf Xylit erhalten worden war. Derselbe wurde

nach der Reinigung fractionirt destillirt und die Bestimmung i
zwei verschiedenen Portionen vorgenommen.

I. Gewichtsüberschuss des mit Dampf gefüllten Ballons über den mit Luft gefüllten	0,241 Gr.
Inhalt des Ballons	172 C.C.
Luftrückstand	1 C.C.
Temperatur der Luft	11° C.
Temperatur des Dampfes	97° C.
Barometerstand	0,726 Mm.
Spec. Gew. des Dampfes	= 2,833.
II. Gewichtsüberschuss des mit Dampf gefüllten Ballons über den mit Luft gefüllten	0,275 Gr.
Inhalt des Ballons	195 C.C.
Luftrückstand	1 C.C.
Temperatur der Luft	10° C.
Temperatur des Dampfes	97° C.
Barometerstand	0,727 Mm.
Spec. Gew. des Dampfes	= 2,850.

Hiernach sind die Bestandtheile des Mesits zu 3 Volum
verdichtet.

6 Vol.	Kohlenstoff	5,05674
12 —	Wasserstoff	0,82560
2 —	Sauerstoff	2,20520
		8,08754

$$\frac{8,08754}{3} = 2,69585.$$

Wir wollen zur Uebersicht die Verdichtung der Bestan
theile sämmtlicher hierher gehörigen Verbindungen folgen lass

Im essigsauren Holzäther sind die Bestandtheile auf 4 V
im Mesiten auf 3 Vol., im Xylit zu 4 Vol., im Mesit zu
Vol. und in der Xylitnaphta auf 2 Vol. verdichtet.

Nach den Berechnungen, welche Berzelius über d
specifische Gewicht des Dampfes verschiedener Körper ang
stellt hat, ist es höchst wahrscheinlich, dass 1 Aeq. Methyl
Vol. Gas liefert; im Holzäther sind dann 2 Vol. Methyl und
Vol. Sauerstoff zu 2 Vol. verdichtet. Berzelius hat hier
weiter gefolgert, dass 1 Aeq. Methyl aus 2 At. bestehe, u

'ähr aus denselben Gründen, aus denen er aus 1 Aeq. Wasstoff 2 At. macht. Nach dieser Ansicht wird ein Unter-
.ied zwischen Atomen und Aequivalenten festgesetzt, wir ha-
ı jedoch in unserer ganzen Arbeit den Holzäther immer als
ı gleichen Atomen Methyl und Sauerstoff bestehend betrach-
, d. h. keinen Unterschied zwischen Aequivalent und Atom
genommen. Eben so hat Berzelius mit vielem Grunde
tgesetzt, dass 1 Aeq. Acetyl 2 Vol. liefert, und dass in der
sigsäure 2 Vol. Acetyl und 3 Vol. Sauerstoff zu 2 Vol. ver-
htet sind. Auch für das Acetyl gilt dasselbe, das Verhält-
s von Atom und Aequivalent betreffend, wie für das Methyl.

Im essigsauren Holzäther sind also 2 Vol. Holzäther und
Vol. Essigsäure ohne Verdichtung mit einander verbunden.

Das spec. Gew. des Dampfes des Mesitens lässt sich mit
ı obigen Annahmen leicht in Uebereinstimmung bringen. Die
etylige Säure, welche darin mit Holzäther verbunden ist, be-
ht aus 2 Vol. Acetyl und 2 Vol. Sauerstoff; die Verdich-
ıg dieser Bestandtheile lässt sich nicht so genau festsetzen:
.weder sind 2 Vol. Acetyl und 2 Vol. Sauerstoff zu 1 Vol.
rdichtet und dann im Mesiten 2 Vol. Holzäther und 1 Vol.
etylige Säure ohne Verdichtung verbunden; oder 2 Vol. Ace-
und 2 Vol. Sauerstoff sind zu 2 Vol. verdichtet, und dann
)en sich im Mesiten 2 Vol. Holzäther und 2 Vol. acetylige
ure zu 3 Vol. verdichtet. Diese letztere Annahme möchte
lleicht die wahrscheinlichere sein.

Die unteracetylige Säure des Xylits besteht aus 2 Vol. Ace-
und $1\frac{1}{2}$ Vol. Sauerstoff; hier möchte die Verdichtung zu 2
l. die wahrscheinlichste sein. Im Xylit sind dann 2 Vol.
lzäther und 2 Vol. unteracetylige Säure ohne Verdichtung
rbunden.

Das Acetyloxyd besteht aus 2 Vol. Acetyl und 1 Vol.
ıerstoff, welche, nach Berzelius, wahrscheinlich zu 2
l. verdichtet sind. Im Mesit sind dann 2 Vol. Holzäther und
Vol. Acetyloxyd zu 3 Vol. verdichtet.

Das Acetyloxydul besteht aus 2 Vol. Acetyl und $\frac{1}{2}$ Vol.
ıerstoff; hier könnte die Verdichtung zu 2 Vol. angenom-
n werden. Die Xylitnaphta besteht dann aus 2 Vol. Holz-
er und 2 Vol. Acetyloxydul, verdichtet zu 2 Vol.

Es ist wohl möglich, dass Acetyl und Sauerstoff in eini-

gen dieser Verbindungen anders verdichtet sind, als wir es l
angenommen haben; dann würde sich auch das Verdichtun
verhältniss von Holzäther und dem Oxyde des Acetyls ver
dern. Wir haben aber hier blos beispielsweise zeigen wol
wie die specifischen Gewichte, welche wir für die Verbindun
dieser Oxyde mit Holzäther gefunden haben, sich mit den I
ziehungen vereinigen lassen, welche von Berzelius zwisc
den Volumen der in diesen Körpern vorkommenden Radi
aufgestellt worden sind, besonders da wir beim Mesiten
Mesit eine Verdichtung zu 3 Vol. gefunden haben, welches Verh
niss bei den organischen Verbindungen zu den ungewöhnlich
gehört. Doch hat auch Dumas *) für einen Körper, w
cher in naher Beziehung zu den hier behandelten steht, n
lich für das Hydrat der Essigsäure, ebenfalls eine Verdicht
auf 3 Vol. gefunden. In demselben sind die Bestandtheile g
auf gleiche Weise verdichtet, wie wir es im Mesiten und I
sit angenommen haben, nämlich 2 Vol. Essigsäure und 2
Wasser sind zu 3 Vol. verdichtet.

Wir glauben nun, dass die Zweifel, welche etwa
nach unserer vorhergehenden Abhandlung über die Constit
dieser Verbindungen walten konnten, jetzt vollständig bes
sind. Ein Hauptmangel, welcher sich noch bei der Bes
mung der Constitution des Mesits und der Xylitnaphta ze
war, dass der Holzäther, welcher bei der Einwirkung des
li's und Kaliums auf diese Körper abgeschieden wird, der
her angegebenen Schwierigkeiten wegen, nicht so genau,
es wünschenswerth war, nachgewiesen werden konnte.
Bildung der Holzätherschwefelsäure, welche leichter nac
wiesen werden kann bei der Einwirkung der Schwefelsäur
diese Verbindungen, so wie die Ueberführung derselben in
siten haben diesen Mangel nun vollständig gehoben.

Der Einwurf, der Holzäther und die Oxyde des Ac
seien nicht schon in diesen Verbindungen vorhanden, sor
die Elemente dieser Körper werden erst durch die Einwir
des Kali's und Kaliums so umgesetzt, dass sich Holzäther
die Oxyde des Acetyls bilden, hat nun durch die jetzt hi

*) Ann. der Pharm. Bd. XXVII. S. 135.

fügten Untersuchungen gewiss jedes Gewicht verloren. Es
d zwar bei vielen Körpern Zersetzungserscheinungen be-
nnt, welche nur durch solche Umsetzungen der Elemente er-
ärt werden können. Diese Erklärungsweise ist aber nur mit
r grössten Vorsicht anzuwenden und gewiss eines der
zten Auskunftsmittel, zu denen man greifen darf, wenn man
n Zersetzungserscheinungen der Körper bei Bestimmung ihrer
neren Constitution nicht jedes Gewicht rauben will.

Verhalten des Xylitöls zum Schwefelsäurehydrat.

Xylitöl mischt sich mit Schwefelsäure in allen Verhältnis-
n; es wird dabei dunkelbraun und dickflüssig und erwärmt
ch ein wenig, zugleich entwickelt sich etwas schweflige Säure.
ese Erscheinungen treten noch stärker hervor, wenn man die
ischung längere Zeit stehen lässt. Beim Vermischen eines
behandelten Xylitöls mit Wasser bildete sich eine braunrothe
üssigkeit, über welcher sich ein dickes dunkelbraunes Oel
schied. Dasselbe konnte durch Destillation mit Wasser in un-
rsetztes Xylitöl und in braunes Xylitharz getrennt werden;
n dem gelben hatte sich nichts gebildet. Zur Bestätigung
ser Angabe haben wir sowohl das unzersetzte Oel als das
rz analysirt.

0,175 des Oeles gaben:

Kohlensäure	0,509	=	Kohlenstoff	0,1407
Wasser	0,164	=	Wasserstoff	0,0182.

In 100 Theilen:

Kohlenstoff	80,57
Wasserstoff	10,40
Sauerstoff	9,03
	100,00.

0,252 des Harzes gaben:

Kohlensäure	0,717	=	Kohlenstoff	0,1982
Wasser	0,221	=	Wasserstoff	0,0245.

In 100 Theilen:

Kohlenstoff	78,65
Wasserstoff	9,72
Sauerstoff	11,63
	100,00.

Die wässrige Flüssigkeit enthielt Schwefelsäure, schwef-

lige Säure und Spuren von Essigsäure und dem Harze. Verschiedene Versuche, welche vorgenommen wurden, um darin andere Stoffe aufzufinden, namentlich etwa eine schwefelhaltige Säure, gaben ein negatives Resultat.

Die Einwirkung der Schwefelsäure auf Xylitöl ist also blos eine oxydirende; $(C_{12}H_{18})O$ verwandelt sich in $(C_{12}H_{18})O_{1½}$ $= 2C_{12}H_{18} + 3O$. Dieselbe Veränderung erleidet das Xylitöl auch, wenn man es längere Zeit bei einer Temperatur von 50 bis 80° der Luft aussetzt. In einigen Tagen hat es sich vollständig in braunes Xylitharz verwandelt und von dem gelben bildet sich auch hierbei nichts. Diese Oxydation spricht sehr zu Gunsten der Ansicht, welche wir über die Constitution des Xylitöls und Xylitharzes gegeben haben. Die geringe Menge von Essigsäure, welche bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Xylitöl entsteht, bildet sich durch einen weiter fortgeschrittenen Zersetzungsprocess, wobei das Radical $C_{12}H_{18}$ in das Radical C_4H_6 zerfällt. Diese Zersetzung geht aber höchst langsam von Statten.

Wird Xylitöl mit Schwefelsäure destillirt, so entwickelt sich schweflige Säure und man erhält ein Destillat, welches Methol und Essigsäure enthält; in der Regel bleibt eine schwarze Masse. Auf die Bildung des Methols werden wir weiter unten zurückkommen.

Verhalten des Xylitharzes zum Schwefelsäurehydrat.

Das braune Xylitharz löst sich in Schwefelsäure fast i allen Verhältnissen; dabei findet eine schwache Erwärmung stat es entwickelt sich etwas schweflige Säure und man erhält ei schwarze schmierige Masse. Als eine solche Mischung, wel che längere Zeit stehen gelassen worden war, mit Wasser ve mischt wurde, bildete sich eine braune Flüssigkeit, in welch sich ein Harz abschied. Die wässrige Flüssigkeit enthielt Schwe felsäure, schweflige Säure und Spuren von Essigsäure und de Harze; andere Stoffe konnten darin nicht gefunden werde Das abgeschiedene Harz wurde mit 70procentigem Weingei behandelt, welcher unverändertes Xylitharz auflöste, währe ein braunes Pulver zurückblieb, welches selbst in wasserfrei Alkohol höchst schwierig löslich war. Von dem gelben Xyli harze hatte sich auch hier nichts gebildet.

Das braune Pulver ist ein eigenthümliches Harz, welches [be]i 100° noch nicht weich wird und erst in einer viel höhe[re]n Temperatur zu einer schwarzen Masse zusammenschmilzt, [w]odurch es sich besonders von dem braunen und gelben Xy[lit]harze unterscheidet. In Wasser ist es unlöslich und in was[se]rfreiem Weingeist und Holzgeist schwierig löslich, hingegen [lei]cht löslich in Aether und Xylit. Von Kalilauge wird es nicht [an]gegriffen. Es ist frei von Schwefel; die Analyse gab fol[ge]ndes Resultat:

0,162 Substanz gaben:

Kohlensäure	0,488	=	Kohlenstoff	0,1349
Wasser	0,137	=	Wasserstoff	0,0152.

In 100 Theilen:

Kohlenstoff	83,27
Wasserstoff	9,38
Sauerstoff	7,35
	100,00.

Hiermit stimmt die Formel $C_{48} H_{64} O_3 = 2 C_{24} H_{32} + O$ überein:

			Berechnet.
48 At.	Kohlenstoff	3668,88	84,00
64 —	Wasserstoff	399,34	9,14
3 —	Sauerstoff	300,00	6,86
		4368,22	100,00.

Das gelbe Xylitharz erleidet vom Schwefelsäurehydrat die[se]lbe Veränderung wie das braune.

Bei der Vergleichung der Elementarzusammensetzung des [ne]uen Harzes $C_{48} H_{64} O_3$ mit derjenigen des Xylitharzes $C_{48} H_{72} O_6$ [z]eigt sich, dass das erstere 8 At. Wasserstoff und 3 At. Sauer[st]off weniger enthält als das letztere. Die Bildung des erste[re]n aus dem Xylitharze besteht demnach in einer Umsetzung der [E]lemente zu Wasser und Ausscheidung desselben, bedingt durch [di]e Verwandtschaft der Schwefelsäure zum Wasser, und in ei[ne]r Oxydation von Wasserstoff durch Schwefelsäure, wodurch [di]e Bildung von schwefliger Säure veranlasst wird:

2 At. Xylitharz $C_{48} H_{72} O_6$

[ze]rfallen in:

1 At. schwer schmelzbares Harz	$C_{48}\ H_{64}\ O_3$
3 — Wasser	$H_6\ O_3$
2 — Wasserstoff	H_2
	$C_{48}\ H_{72}\ O_6$.

Die geringe Menge von Essigsäure bildet sich durch ei-nen hiervon unabhängigen Oxydationsprocess, wie wir es be Xylitöl gezeigt haben, vielleicht durch Schwefelsäure, wel schon etwas Wasser aufgenommen hat und so nicht mehr Bildung des schwer schmelzbaren Harzes veranlassen kann.

Bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf Xylit, M und Xylitnaphta entsteht, wie weiter oben angegeben wur gelbes und braunes Xylitharz, und die Bildung des letzte haben wir einem katalytischen Einflusse der Schwefelsäure das braune Harz zugeschrieben. Die so eben beschriebene Z setzung des Xylitharzes durch Schwefelsäure könnte bei d ersten Anblicke zu der Vermuthung führen, dass auch bei Einwirkung von Schwefelsäure auf Xylit u. s. w. das sch schmelzbare Harz gebildet werden müsste, und dass bei Einwirkung von Schwefelsäure auf reines braunes Xylith auch gelbes entstehen sollte. Bei genauerer Betrachtung di Gegenstandes aber wird man leicht finden, dass die Schwe säure bei der Einwirkung auf Xylit u. s. w. etwas verdü wird und dann ihre wasserbildende Kraft nicht mehr auf Xylitharz ausüben kann. Das schwer schmelzbare Harz k also hier nicht gebildet werden, hingegen kann die Schwe säure immer noch katalytisch auf das Xylitharz einwirken, dass ein Theil desselben in gelbes verwandelt wird. A darüber, dass die Schwefelsäure bei der Einwirkung auf nes Xylitharz kein gelbes bildet, lässt sich leicht eine Erl rung geben; der Grund möchte wohl der sein, dass, sobald Schwefelsäure eine Wirkung ausübt, dieselbe in diesem F gleich so stark einwirkt, dass das unschmelzbare Harz gebi wird; man könnte vielleicht annehmen, das braune Xylitl werde zuerst in das gelbe umgesetzt, welches aber in de selben Momente die weitere Zersetzung erleidet.

Wird Xylitharz mit Schwefelsäure destillirt, so erhält Essigsäure, schweflige Säure und Methol; die Menge des l teren ist aber unbedeutender als bei der Destillation der Schw felsäure mit Xylitöl; im Rückstande bleibt eine schwarze Subst

Untersuchung des Methols.

Wir unterwarfen ebenfalls das Methol einer genaueren Un-
rsuchung. Zuerst wiederholten wir die Versuche, welche wir
er die Bildungsweise und die Zusammensetzung desselben in
nserer ersten Arbeit angestellt hatten. Wir fanden hierbei,
ss ganz reiner Holzgeist unter denselben Verhältnissen, wie wir
angegeben haben, mit Schwefelsäure destillirt, durchaus kein
ethol giebt. Im Anfange destillirt unzersetzter Holzgeist über,
entwickelt sich viel Gas und am Ende erscheint etwas schwe-
lsaurer Holzäther. Der Grund, warum wir früher das Me-
ol auf diese Weise erhalten haben, liegt darin, dass wir ei-
n Holzgeist anwandten, welchen wir zwar für frei von Xylit
elten, der aber noch Xylit enthielt. Wir kannten nämlich
mals die Schwierigkeiten noch nicht vollständig, welche es
t, einen ganz reinen Holzgeist zu erhalten, wenn derselbe
el Xylit enthält, obschon wir zu gleicher Zeit einige Male
nen vollkommen reinen Holzgeist erhalten hatten, wie die dort
gegebene Analyse zeigt. Wir haben aber erst später alle
ejenigen Vorsichtsmaassregeln kennen gelernt, welche die voll-
mmene Trennung des Holzgeistes vom Xylit erfordert und die
ir in unserer vorhergehenden Abhandlung angegeben haben.

Wir bereiteten jetzt das Methol durch Destillation von Xy-
mit Schwefelsäure auf die bekannte Weise. Es zeigte so
ch der Reinigung den gewöhnlichen aromatischen Geruch,
r aber an schwefelsauren Holzäther erinnerte. Wir destil-
ten es noch einmal für sich und wechselten die Vorlage erst,
s eine ziemlich bedeutende Menge von dem Oele übergegan-
n war. Das erste Destillat zeigte denselben Geruch wie die
r Destillation angewandte Substanz. Das bei der fortgesetz-
n Destillation übergehende Oel hatte aber nicht mehr ganz den
eichen Geruch, sondern theilte mehr in gewisser Beziehung
n Geruch des Terpentinöls. Die Analyse des auf diese Weise
haltenen Methols von 2 verschiedenen Bereitungen gab fol-
nde Resultate:

I. 0,241 der ersten Bereitung gaben:

Kohlensäure	0,777	=	Kohlenstoff	0,2148
Wasser	0,236	=	Wasserstoff	0,0262.

II. 0,0235 einer zweiten Bereitung gaben:

Kohlensäure 0,748 = Kohlenstoff 0,2068
Wasser 0,239 = Wasserstoff 0,0265.

Das Methol, welches zur zweiten Analyse diente, wu
nicht fractionirt destillirt, sondern längere Zeit mit Kalilau
gekocht.

100 Theile enthalten also:

	I.	II.
Kohlenstoff	89,13	88,00
Wasserstoff	10,87	11,28
	100,00	99,28.

Auf Atome berechnet:

4 At. Kohlenstoff	89,09
6 — Wasserstoff	10,91
	100,00.

Weiter unten werden wir auf das Atomgewicht des
thols zurückkommen und Gründe anführen, welche uns
stimmen, dasselbe zu $C_{12}H_{18}$ anzunehmen.

Hiernach ist also das Methol ein Kohlenwasserstoff
nicht, wie uns unsere frühere Analyse bestimmt hatte an
nehmen, das Oxyd eines Kohlenwasserstoffes des gleichen Ato
verhältnisses C_{20} H_{30} O. Die Verschiedenheit in den Resu
ten rührt wahrscheinlich daher, dass das zu unsern früh
Analysen angewandte Methol noch etwas schwefelsauren H
äther enthielt, welcher sich bei der Darstellung des Me
immer mit bildet und von demselben nur schwierig vollstä
entfernt werden kann. Von ihm erhält das Methol ohne Z
fel den etwas an denselben erinnernden Geruch, welcher
schwindet und an dessen Stelle ein etwas verschied
tritt, sobald jede Spur von schwefelsaurem Holzäther ent
ist. Auch ist es möglich, dass noch ein wenig Mesiten in
Methol zurückblieb, von dem das erstere stark zurückgeh
wird.

Das Resultat der Analyse verleitete uns damals, das
thol für identisch mit dem Oele des Holzgeistes von Kan
halten, mit dem es in seinen Eigenschaften übereinstimmte.

Das Methol hat das gleiche Atomenverhältniss wie
Zweidrittel-Kohlenwasserstoff von Faraday und der flü
und feste Pyroscheererit von Kraus. Eben so stimmt es in
ner Zusammensetzung mit dem Weinöl (*Oleum vini* der A

überein, welches Dumas und Boullay, so wie Liebig, analysirt und dafür ebenfalls das Atomenverhältniss C_4 H_6 aufgestellt haben. Regnault *) hat bei einer neueren Untersuchung desselben dieselben Zahlenresultate erhalten und gezeigt, dass dieselben besser mit dem Verhältniss C_5 H_8 übereinstimmen, und dass es wahrscheinlich mit dem Petrolen, dessen Zusammensetzung C_{40} H_{64} ist, identisch ist.

Einwirkung von Schwefelsäurehydrat auf Methol.

Das Methol lässt sich nicht mit Schwefelsäure mischen; um beide daher in nähere Berührung zu bringen, muss man sie beständig zusammenschütteln. Nach und nach vermindert sich das Methol und in dem Maasse schwärzt sich die Schwefelsäure; dabei wird viel schweflige Säure entwickelt. Wenn die Masse ruhig stehen gelassen wird, scheidet sich das Methol immer wieder oben ab, und es sind viele Tage und öfteres Umschütteln nöthig, bis dasselbe ganz verschwunden ist. Dabei bemerkten wir einmal die Bildung von Krystallen. Die auf diese Weise behandelte Masse wurde mit Wasser vermischt, wobei sich das Ganze in 3 Schichten theilte, in eine untere wässrige, beinahe farblose, eine mittlere, schwarze dickflüssige, und eine obere, etwas gelblich gefärbte. Die untere Flüssigkeit wurde von den beiden oberen getrennt, welche letztere, wegen der Dickflüssigkeit der einen, sich nicht scheiden liessen. Dieselben wurden zusammen mit Wasser gewaschen und mit Wasser der Destillation unterworfen; dabei ging ein beinahe farbloses Oel über, das in 2 Portionen aufgesammelt wurde. In ihren Eigenschaften und ihrer Zusammensetzung kamen beide Portionen mit unverändertem Methol überein. Die Analysen derselben gaben folgende Resultate.

I. 0,222 der ersten Portion gaben:

Kohlensäure	0,722 =	Kohlenstoff	0,1996
Wasser	0,222 =	Wasserstoff	0,0247.

II. 0,234 der zweiten Portion gaben:

Kohlensäure	0,753 =	Kohlenstoff	0,2082
Wasser	0,232 =	Wasserstoff	0,0258.

*) *Annal. de chim. et de phys. T. LXXI. p. 353.*

In 100 Th.:

	I.	II.
Kohlenstoff	89,90	88,97
Wasserstoff	11,12	11,02
	101,02	99,99.

Nachdem das Oel vollständig abdestillirt worden war, bl ein schwarzes weiches Harz zurück, von dem sich nicht e Spur in Weingeist löste; in Aether löste es sich hingegen lei auf. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung blieb das H wieder als eine schwarze weiche Masse zurück. Wir wol dasselbe Metholharz nennen. Es ist in Weingeist und Ho geist ganz unlöslich, hingegen löst es sich leicht in Aether u Xylit. Es ist schwerer als Wasser und wird bei gelinder Wär schon vollkommen flüssig. Von Kalilauge wird es nicht v ändert. Die Analyse des Metholharzes lieferte folgende R sultate:

I. 0,210 Substanz gaben:

Kohlensäure	0,653 =	Kohlenstoff	0,1806
Wasser	0,181 =	Wasserstoff	0,0201.

II. 0,229 Substanz gaben:

Kohlensäure	0,718 =	Kohlenstoff	0,1985
Wasser	0,200 =	Wasserstoff	0,0222.

III. 0,268 Substanz gaben:

Wasser	0,235 =	Wasserstoff	0,261.

In 100 Theilen:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	86,00	86,68	
Wasserstoff	9,57	9,70	9,74
Sauerstoff	4,43	3,62	
	100,00	100,00.	

Auf Atome berechnet:

		Berechnet.
24 At. Kohlenstoff	1834,44	85,96
32 — Wasserstoff	199,67	9,35
1 — Sauerstoff	100,00	4,69
	2134,11	100,00.

Bei der Bildung des Metholharzes wird in 2 At. M C_{24} H_{36} durch die Schwefelsäure 4 At. Wasserstoff oxy und mit C_{24} H_{32} geht 1 At. Sauerstoff in Verbindung, durch sich die Bildung von schwefliger Säure erklärt.

Durch den Einfluss der Luft wird aus Methol kein Harz ildet; wenn es längere Zeit bei einer etwas höheren Temıtur derselben ausgesetzt wird, so verdunstet es nach und ı ohne Rückstand.

Die saure Flüssigkeit, die von dem so eben untersuchten und Harz getrennt worden war, wurde mit Kalk gesättigt, Lösung filtrirt und abgedampft. Bei der Behandlung des kstandes mit Weingeist blieb etwas Gips zurück; nach dem dunsten der weingeistigen Lösung erhielt man ein weisses stallinisches Kalksalz, welches folgende Eigenschaften zeigte. Wasser löste es sich wieder leicht auf, beim Kochen der ung wurde es nicht zersetzt. In höherer Temperatur entkelte sich daraus ein ölartiger Körper, der nichts anderes Methol zu sein schien; nachher schwärzte sich die Masse entwickelte schweflige Säure. Mit Schwefelsäure übersen und gelinde erwärmt, nahm es eine purpurrothe Farbe Verschiedene Versuche, darin Essigsäure nachzuweisen, en ein negatives Resultat. Die Analyse des bei 90° gekneten Salzes lieferte folgende Resultate.

I. 0,200 gaben:

Kohlensäure	0,278	=	Kohlenstoff	0,0769
Wasser	0,088	=	Wasserstoff	0,0098.

In 100 Theilen:

Kohlenstoff	38,45
Wasserstoff	4,90.

II. 0,211 wurden mit einem Gemenge von Salpeter und ılensaurem Kali geschmolzen, die Masse alsdann in Salzsäure öst und der Kalk nach der Neutralisation mit kleesaurem ımoniak und hernach die Schwefelsäure, nach vorhergehen- Uebersättigung mit Salzsäure, durch Chlorbaryum niederıchlagen.

Es wurden 0,060 kohlensaurer Kalk = 0,0338 oder 16,02 :. Kalk und 0,256 schwefelsaurer Baryt = 0,088 oder 41,52 :. Schwefelsäure erhalten.

Das Salz enthält demnach in 100 Theilen:

Kohlenstoff	38,45
Wasserstoff	4,90
Schwefelsäure	41,52
Kalk	16,02
	100,89.

Hiermit stimmt die Formel $C_{12}\ H_{18}\ \dddot{S}_2\ \dot{C}a$ überein:

			Berechnet.
12 At.	Kohlenstoff	917,22	38,44
18 —	Wasserstoff	112,31	4,70
2 —	Schwefelsäure	501,16	41,96
1 —	Kalk	356,02	14,90
		1886,71	100,00.

Dieses Kalksalz kann hiernach betrachtet werden als ($+ (C_{12}\ H_{18})\ \dddot{S}$, oder als $\dot{C}a + C_{12}\ H_{16}\ \dddot{S} + \dot{H}$. We von diesen Formeln die richtige ist, können wir jetzt mit Bestimmtheit entscheiden. Nach der ersten Formel, we wir bis jetzt für die wahrscheinlichere halten, ist es eine I pelverbindung von schwefelsaurem Kalk mit schwefelsau Kohlenwasserstoff, analog dem schwefelsauren Aethylo: Aetherol:

$$\dot{A}e\ \dddot{S} + (C_4\ H_8)\ \dddot{S}.$$

Das Methol ist also sehr wahrscheinlich $C_{12}\ H_{18}$, und wollen dem zufolge die Säure, die in dem Kalksalze vorkon Metholschwefelsäure nennen; im freien Zustande ist dies wahrscheinlich $C_{12}\ H_{18}\ \dddot{S} + \dot{H}\ \dddot{S}$. Die kleinen Krystalle, wir bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Methol bem haben, sind ohne Zweifel diese Säure gewesen.

Das Methol könnte als das Radical des Xylitöls und Xylitharzes angesehen werden; dagegen scheint aber zu sp chen, dass bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Methol weder das eine noch das andere entsteht.

Methol	$C_{12}\ H_{18}$
Xylitöl	$C_{12}\ H_{18} + O$
Xylitharz	$2C_{12}\ H_{18} + 3O.$

Bei der Destillation von Methol mit Schwefelsäure bi sich höchst wenig Essigsäure, schweflige Säure, ein Theil Methols geht unverändert über und zurück bleibt eine koh Masse.

Wir wollen jetzt noch versuchen, eine Erklärung von Bildung des Methols zu geben. Bei der Bildung des Met aus den Verbindungen des Holzäthers mit den niedrigeren O dationsstufen des Acetyls bildet sich Holzätherschwefelsä und das Oxyd des Acetyls, welches abgeschieden wird,

gt dieselben Reactionen, welche schon früher bei der Einrkung der Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur ausandergesetzt worden sind. Die Endproducte hierbei sind das litöl und das Xylitharz. Bei weiterer Einwirkung der Schwesäure auf das Xylitöl, unterstützt durch höhere Temperatur, bt das Xylitöl Sauerstoff an einen andern Theil ab, welcher gleich auch von der Schwefelsäure Sauerstoff aufnimmt und h in Essigsäure verwandelt. Die Abgabe des Sauerstoffes n Xylitöl wird noch besonders durch die Neigung der Schwesäure hervorgerufen, sich mit einem basischen Körper, wie Methol, zu verbinden. Das Resultat davon ist die Bildung Metholschwefelsäure, welche durch höhere Temperatur und ch Mitwirkung von Wasser sich in Methol und Schwefelre zerlegt, welches erstere überdestillirt; durch allzustarke wirkung der Schwefelsäure wird auch ein Theil der vorndenen Körper in Kohlensäure und Wasser und in den kohen Körper verwandelt.

Beim ersten Anblicke könnte es sonderbar erscheinen, dass rch die Einwirkung von Kalium auf Xylitöl blos wieder ein heres Oxyd und kein Kohlenwasserstoff entsteht. Der Grund rvon ist aber ohne Zweifel der, dass das Kalium einen Körr zu bilden strebt, welcher gegen das Kali noch elektrogative Eigenschaften besitzt, während die Schwefelsäure eia Körper mit den entgegengesetzten Eigenschaften zu bilden cht.

Wir haben ferner noch eine Untersuchung über die Einirkung des Chlors auf Holzgeist und Xylit vorgenommen und reits beendigt; wir werden die Resultate derselben in einer lgenden Abhandlung mittheilen.

LVI.

Ueber die Einwirkung des Kaliums (und Natriums) auf einige Aethyloxydsalze.

Von

CARL LOEWIG und SAL. WEIDMANN.

(Von den Verfassern mitgetheilt aus Poggend. Ann.)

Die Existenz der organischen Radicale ist in neuester Zeit durch die Hypothese der organischen Wasserstoffsäuren und mehr noch durch die der Typen in Zweifel gestellt worden. Ein Haupteinwurf, der sich gegen das Bestehen organischer Radicale machen lässt, besteht darin, dass nur wenige derselben für sich bekannt sind und dass die Verbindungen derselben mit mehreren Atomen Sauerstoff nicht in niedrigere Verbindungsstufen durch reducirende Stoffe zurückgeführt werden können; diess gilt besonders für die organischen Säuren. Es versteht sich von selbst, dass die Hypothese der Typen die der Wasserstoffsäure umstösst; denn beide können unmöglich neben einander bestehen. Die Annahme von mehratomigen Wasserstoffsäuren lässt sich noch, obgleich nur gezwungen, mit der von organischen Radicalen vereinigen, sie setzt aber eine solche Unzahl von hypothetischen Stoffen voraus, dass sie schon deshalb, vorausgesetzt dass sie, wie es in der That der Fall ist, die Erscheinungen wenigstens nicht besser zu erklären vermag als die Oxydtheorie, verworfen werden sollte. Auch ist kein Grund vorhanden, bei den Hydraten der Säuren eine andere innere Constitution vorauszusetzen, wie bei den Hydraten der Basen; beide Classen von Verbindungen gehen so in einander über, dass unmöglich eine Grenze zwischen beiden gezogen werden kann. Ist demnach Schwefelsäurehydrat aus $(SO_4) + H_2$ zusammengesetzt, so besteht auch das Kalihydrat aus $KO_2 + H_2$; oder, da im Hydrate der Säure die negativen Elemente das zusammengesetzte Radical bilden, so kann auch angenommen werden, dass in den Hydraten der Basen die positiven das Radical hervorbringen. Das Kalihydrat besteht dann aus $(KH_2) + O_2$ oder auch aus $O_2 + (KH_2)$; eine Analogie zwischen den Hydraten der Basen und der Sauerstoffsäuren wäre auf diese Weise hergestellt. Gegen die Consequenz lässt sich schwerlich etwas einwenden; aber dass eine solche Annahme bei den

asen unstatthaft ist, dass sie mit der einfachen Art, nach welcher ie Zusammensetzung der Hydrate der Basen bis jetzt betrachtet vurde, gar keinen Vergleich aushält, ergiebt sich schon auf en ersten Blick.

Wird der Weingeist als das Hydrat des Aethers betrachtet, so ergiebt sich aus der Einwirkung des Kaliums auf denelben, dass der Aether keine Zersetzung erleidet; nur das Hyratwasser wird zersetzt und das gebildete Kali verbindet sich nit dem Aether. In dieser Verbindung vertritt der Aether die telle des Wassers im Kalihydrat; Aetherkali und Kalihydrat ind demnach in gewisser Beziehung analoge Verbindungen. Es war vorauszusehen, dass Kalium auf Verbindungen des Aethers mit organischen Säuren eben so zersetzend einwirken verde, wie auf den Weingeist; nämlich, dass es der organichen Säure werde Sauerstoff entziehen, eben so wie dem Hyratwasser des Aethers im Weingeist. Es war demnach die Möglichkeit gegeben, organische Säuren zu reduciren, ohne das Radical zu zerstören. Lassen sich aber auf diese Weise verchiedene Oxydationsstufen ein und desselben Radicals darstelen, so kann auch die innere Zusammensetzung der organischen Säuren keine andere sein als die der unorganischen, d. h. sie müssen aus Sauerstoff bestehen, verbunden mit zusammengesetzen Radicalen. Eben so wenig aber, wie mit der Typenhypothese die Theorie der organischen Radicale vereinigt werden kann, lässt sich, wie sich von selbst versteht, mit den organischen Radicalen die Grundidee der Typen vereinigen. Von diesen Ideen ausgehend, haben wir die folgende Untersuchung unternommen *).

---

*) Schon im Bd. XXXXII. S. 404 von Pogg. Annalen habe ich angegeben, dass die Versuche, welche ich über die Einwirkung des Kaliums auf Essigäther, Ameisenäther, Kleeäther und einige andere vorgenommen habe, vollkommen die Ansicht bestätigen, dass das Kalium diese Verbindungen auf ähnliche Weise zersetze, wie den Weingeist, dass es nämlich eben so wie bei dem letzteren auf das Wasser, bei den ersteren auf die Säure einwirke. Der Zweck der damals publicirten Abhandlung war, wie ich bestimmt a. a. O. S. 415 angegeben, kein anderer, als eine Reihe von Verbindungen, bei welchen eine gleiche innere Constitution angenommen wurde, der zersetzenden Einwirkung eines und desselben Stoffes zu unterwerfen

Ueber die Einwirkung des Kaliums auf Essigäther.

Der Essigäther wird augenblicklich vom Kalium ze[illegible] Die Einwirkung ist besonders im Anfange sehr heftig und [illegible] öfters bis zur Entzündung. Es ist deshalb nöthig, anfangs [illegible] Einwirkung durch Abkühlung des Apparats zu vermindern [illegible] erst dann wieder Kalium zuzufügen, wenn das früher zug[illegible] setzte vollständig verschwunden ist. In dem Verhältnisse, [illegible] die Zersetzung weiter schreitet, vermindert sich die Einwirk[illegible]

---

und dabei zu beobachten, ob die Erscheinungen, welche die verschiedenen Verbindungen zeigen, bei denselben dieselben sei[illegible] Es sollte allein nur nachgewiesen werden, ob die Verbindungen, welche als Weingeist betrachtet werden, mit Kalium in Berührung gebracht, Wasserstoffgas entwickeln oder nicht. Die Zersetzungsproducte, welche sich ergaben, wurden nur oberflächlich berührt und mussten weiteren Untersuchungen unterworfen werden. Die Einwirkung des Kaliums auf Holzgeist (welcher, wie sich später ergab, Xylit gewesen) bildete den Anfangs- und, wenn man will, auch Endpunct der schönen mühevollen Arbeit von Weidmann und Schweizer über Holzgeist, Xylit etc., eine Untersuchung, welche in Beziehung auf Gründlichkeit und Ausdauer einen ehrenvollen Platz in der organischen Chemie einnehmen wird. Auch in gegenwärtiger Abhandlung war es eine allgemeine Idee, welche wir verfolgten, und die einzelnen Zersetzungsproducte, welche sich durch die Untersuchung ergaben, namentlich die neuen Säuren, welche wir gefunden, müssen gründlicheren Untersuchungen unterworfen werden, was auch jedenfalls geschehen wird. Jeder, der sich mit ähnlichen Untersuchungen beschäftigt oder beschäftigt hat, wird mit mir übereinstimmen, wenn ich behaupte, dass dieselben sehr delicater Natur sind; denn will man eine richtige Einsicht in den Vorgang der Einwirkung des Kaliums erhalten, so kann man nur mit wenigem Material auf einmal operiren und deshalb erhält man die Producte auch nur in sehr geringer Menge. Zu diesen Bemerkungen finde ich mich veranlasst, weil ich leider beobachten musste, dass der früheren Abhandlung von mehreren Seiten eine ganz andere Bedeutung gegeben wurde, als ich ihr selbst gegeben habe. So bemerkt namentlich Berzelius in seinem Jahresbericht No. XVIII. S. 456: „vermuthlich wollte Löwig glauben machen, er habe eine Verbindung etc. entdeckt" — eine Beschuldigung, vor der ich mich förmlich verwahre, weil ich mir bewusst bin, zu einer solchen niemals Veranlassung gegeben zu haben, oder wenigstens nie *absichtlich* habe geben wollen, und beziehe mich deshalb nochmals auf den Schluss der obengenannten Abhandlung. Löwig.

s Kaliums und muss zuletzt durch gelindes Erwärmen unterltzt werden. Geht die Einwirkung langsam und ruhig von tten, so geräth der Essigäther in gelindes Kochen; es scheit sich sogleich ein erstes flockiges Salz ab, welches jedoch i sehr rascher Einwirkung eine gelbliche oder auch braune rbe annimmt. Ein permanentes Gas wird nicht entwickelt. ird das Zufügen von Kalium so lange fortgesetzt, bis es nicht hr verschwindet, so erstarrt das Ganze beim Erkalten zu eir krystallinischen Masse.

Die so erhaltene Salzmasse gab, mit Wasser vermischt, ie braune Lösung, auf deren Oberfläche sich eine farblose ierische Flüssigkeit abschied. Die letztere wurde von der issrigen Lösung getrennt.

Untersuchung der ätherischen Flüssigkeit.

Diese wurde einige Tage auf Chlorcalcium gestellt und an auf dem Wasserbade vom Chlorcalcium abdestillirt und 2 Portionen aufgefangen. Sie kam in ihren äusseren Eischaften ganz mit Essigäther überein; die Analysen gaben lgende Resultate:

I. 0,250 Gr. der ersten Portion gaben:

Kohlensäure	0,495	=	Kohlenstoff	0,1869
Wasser	0,200	=	Wasserstoff	0,0222.

II. 0,215 Gr. der zweiten Portion gaben:

Kohlensäure	0,424	=	Kohlenstoff	0,1172
Wasser	0,180	=	Wasserstoff	0,0200.

In 100 Theilen:

	I.	II.		Ber.
Kohlenstoff	54,76	54,51	C_8	55,02
Wasserstoff	8,88	9,30	H_{16}	8,98
Sauerstoff	36,36	36,19	O_4	36,00
	100,00	100,00		100,00.

Die ätherische Substanz war demnach reiner Essigäther, welcher der Einwirkung des Kaliums entgangen war.

Untersuchung der wässrigen Lösung.

Die vom Essigäther getrennte braungefärbte wässrige Lösung wurde auf dem Wasserbade destillirt; dabei ging eine eistige Flüssigkeit in ziemlicher Menge über, welche sich mit

Weingeist in allen Verhältnissen vermischte. Das Desti wurde auf Chlorcalcium gestellt und nach einiger Zeit desti lirt. Die Analyse der entwässerten Flüssigkeit gab folgen Resultate:

0,293 Gr. Substanz gaben:

Kohlensäure 0,566 = Kohlenstoff 0,1565
Wasser 0,265 = Wasserstoff 0,0294.

In 100 Theilen:

Kohlenstoff	53,41
Wasserstoff	10,03
Sauerstoff	36,56
	100,00.

Diese Resultate stehen in der Mitte zwischen der Zusa mensetzung des Essigäthers und der des Weingeistes. Die u tersuchte Flüssigkeit konnte demnach ein Gemenge von bei sein. Um hierüber Gewissheit zu erhalten, wurde eine n Menge Essigäther mit Kalium behandelt und von der erhalte Salzmasse der unzersetzte Essigäther vor dem Vermischen Wasser vollständig abdestillirt. Der Rückstand wurde sod in wenig Wasser gelöst und die Lösung auf dem Wasserb destillirt. Dieses Destillat gab nach der Entwässerung folge Resultate:

I. 0,437 Substanz gaben:

Kohlensäure 0,826 = Kohlenstoff 0,2284
Wasser 0,505 = Wasserstoff 0,0561.

II. 0,474 Gr. Substanz gaben:

Kohlensäure 0,913 = Kohlenstoff 0,2525
Wasser 0,531 = Wasserstoff 0,0590.

In 100 Theilen:

	I.	II.		Ber.
Kohlenstoff	52,26	53,29	C_4	52,68
Wasserstoff	12,84	12,43	H_{12}	12,89
Sauerstoff	34,90	34,28	O_2	34,43
	100,00	100,00		100,00.

Die vom Essigäther und Weingeist befreite wässrige L sung war stark alkalisch. Sie wurde neutralisirt und mit Flüssigkeit folgende Untersuchungen vorgenommen.

Ein Theil derselben wurde in einer Röhre über Queck ber mit Sauerstoff in Berührung gebracht. Die Flüssigkeit s

augenblicklich in die Höhe. Der andere Theil wurde mit etersaurem Silberoxyd gelinde erwärmt, wobei sogleich me-sches Silber abgeschieden wurde. Wurde die mit Sauer-längere Zeit in Berührung gelassene Flüssigkeit mit sal-rsaurem Silberoxyd erwärmt, so wurde keine Reduction r beobachtet.

Ein anderer Theil der alkalischen Flüssigkeit wurde mit wefelsäure übersättigt; dadurch entfärbte sie sich, während ge Flocken einer gelben Substanz niedergeschlagen wurden. saure Flüssigkeit wurde einer Destillation unterworfen und ei die Luft sorgfältig abgehalten. Es ging eine Säure über, che in den äusseren Eigenschaften sehr mit der Essigsäure reinkam. Das saure Destillat löste Silberoxyd auf; wurde r die Auflösung nur gelinde erwärmt, so fiel sogleich me-sches Silber zu Boden. Wurde die Flüssigkeit mit einem erschusse von Silberoxyd erwärmt, so blieb essigsaures Sil-oxyd in der Auflösung, welches nicht mehr reducirend auf andere Menge Silberoxyd einwirkte. Eben so wie das eroxyd reducirte das saure Destillat auch salpetersaures Sil-oxyd.

Der grösste Theil des sauren Destillats wurde mit kohlensau-n Baryt gesättigt und die gesättigte Flüssigkeit bei Zutritt der ft abgedampft. Das erhaltene Barytsalz hatte eine schwach bliche Farbe und krystallisirte sehr schwierig. Das getrock-e Salz wurde mit Weingeist ausgezogen, welcher die fär-nde Substanz aufnahm. Es wurde abermals ausgetrocknet d dann der Analyse unterworfen.

I. 0,260 Gr. Salz gaben 0,239 schwefelsauren Baryt = 1568 oder 60,31 p. C. Baryt.

II. 0,491 Gr. Salz gaben:

Kohlensäure	0,242	=	Kohlenstoff	0,0689
Wasser	0,122	=	Wasserstoff	0,0136.

In 100 Theilen:

Kohlenstoff	13,63
Wasserstoff	2,77.

60,31 Baryt halten 4,80 Kohlenstoff als Kohlensäure zu-rk. 100 Theile Salz enthalten demnach:

	Gef.		Ber.
Kohlenstoff	18,32	C_4	19,12
Wasserstoff	2,77	H_6	2,34
Sauerstoff	18,60	O_3	18,75
Baryt	60,31	$\dot{B}a$	59,79
	100,00		100,00.

Das untersuchte Salz war demnach essigsaurer Baryt.

Nachdem von dem schwefelsauren Kali durch wieder[...] ten Zusatz von Wasser alle flüchtige Säure abdestillirt wo[...] war, wurde der Rückstand mit kohlensaurem Kali gesä[...] dann abgedampft und die trockene Masse mit Weingeist [...] gezogen. Diese nahm jedoch nur eine sehr geringe Menge [...]nes braunen Stoffes auf, welche die Kaliverbindung des [...] erwähnten, durch Säuren in Flocken ausscheidbaren bra[...] Harzes zu sein schien. Der in Weingeist unlösliche Theil [...] frei von organischer Materie.

Die Producte, welche demnach durch Einwirkung des [...]liums auf Essigäther nach den mitgetheilten Untersuchunge[...] halten werden, sind Weingeist und eine Verbindung des [...]tyls mit Sauerstoff, welche weniger Sauerstoff enthält al[...] Essigsäure. Die kleine Menge der harzigen Substanz, w[...] auch nur bei zu rascher Einwirkung des Kaliums gebildet [...] kann nur als ein sehr unbedeutendes Nebenproduct anges[...] werden. Auch der Weingeist kann nur bei Behandlung [...] Salzmasse mit Wasser entstehen, und in derselben muss A[...] angenommen werden. Da aber bei der Destillation für [...] ohne Wasser, kein Aether erhalten wird, so folgt, dass [...]selbe an Kali gebunden sein muss. Es entsteht daher bei [...] Einwirkung des Kaliums auf Essigäther Aetherkali oder je[...]falls eine Verbindung, welche den Aether bei höherer T[...]peratur nicht abgiebt. Das Kalium entzieht also der Essig[...] Sauerstoff und verwandelt dieselbe in ein niedrigeres Oxyd [...] Acetyls; das gebildete Kali bleibt zum Theil mit der verd[...]ten Säure, zum Theil (wahrscheinlich) mit dem freigewo[...]nen Aether verbunden. Für die letzte Ansicht spricht nam[...]lich auch die stark alkalische Reaction der in Wasser gel[...] Salzmasse.

Fragt man nun: welche Verbindung des Acetyls mit Sa[...]stoff wird durch die reducirende Einwirkung des Kaliums

Essigäther gebildet? so können mehrere Fälle als möglich gedacht werden. Es kann nämlich entstehen Acetyloxyd ($C_4 H_6 + O$), unteracetylige Säure (Xylitsäure) ($C_4 H_6 O_{1\frac{1}{2}}$) und acetylige Säure ($C_4 H_6 O_2$). Wird Acetyloxyd gebildet, so muss bei Auflösung der Salzmasse in Wasser Aldehyd gebildet werden. Aber schon der Geruch derselben zeigt deutlich, dass kein Aldehyd vorhanden ist. Um jedoch hierüber Gewissheit zu erhalten, haben wir eine neue Quantität Essigäther durch Kalium zersetzt. Die Masse wurde sogleich nach beendigter Einwirkung mit Schwefelsäure übersättigt und im Wasserbade destillirt. Das geistige Destillat wurde mit Aether vermischt und mit Ammoniakgas gesättigt. Es konnte aber kein Aldehyd-Ammoniak erhalten werden. Ob aber unteracetylige oder acetylige Säure gebildet werden, lässt sich wegen der Schnelligkeit, mit der dieselben, besonders bei Anwesenheit von Basen, in Essigsäure übergehen, durch Versuche kaum ermitteln. Bildet sich acetylige Säure, so wird der Essigsäure 1 At. Sauerstoff entzogen. Zugleich entsteht 1 At. Kali. Es kann nun angenommen werden: $\frac{1}{2}$ At. Kali bleibt mit der Säure zu einem sauren Salze verbunden, während $\frac{1}{2}$ At. Kali sich mit dem Aether vereinigt. Die Zusammensetzung der reducirten Salzmasse wäre demnach:

$$(2 C_4 H_6 O_2 + K O) + (2 C_4 H_{10} O + K O),$$

oder es entsteht acetyligsaures Kali, mit welchem der Aether verbunden bleibt und sich in dieser Verbindung wie Wasser verhält, wodurch ($C_4 H_6 O_2 + K O$) + $C_4 H_{10} O$ gebildet wird, oder auch, es kann angenommen werden, es entstehe ein basisches Doppelsalz, bestehend aus basisch-acetyligsaurem Kali und basisch-acetyligsaurem Aether. Gegen die Bildung der acetyligen Säure spricht aber die stark alkalische Reaction der in Wasser gelösten Masse. Denn mag auch die eine oder die andere Ansicht angenommen werden: in der wässrigen Auflösung muss stets einfach-acetyligsaures Kali vorhanden sein. Nun lässt sich allerdings behaupten, acetylige Säure müsse eine schwächere Säure sein als Essigsäure, und 1 At. derselben könne daher 1 At. Kali nicht vollständig neutralisiren. Dagegen aber müssen wir einwenden, dass, da die wässrige Lösung, auf die Zunge gebracht, fast wie reines Kali wirkt, dieselbe jedenfalls viel alkalischer ist, als kohlensaures Kali, was von

der acetyligen Säure doch nicht wohl vorausgesetzt werden darf.

Zwar könnte noch angenommen werden, 2 At. Kalium entziehen 2 At. Essigäther 2 At. Sauerstoff, und es bilden sich acetyligsaures Kali, acetyligsaurer Aether und Aetherkali.

2 At. Essigäther	$C_{16}\ H_{32}\ O_8$
2 — Kalium	K_2
	$C_{16}\ H_{32}\ O_8\ K_2$

bilden:

1 At. acetyligsauren Aether	$C_8\ H_{16}\ O_3$
1 — acetyligsaures Kali	$C_4\ H_6\ O_3\ K$
1 — Aetherkali	$C_4\ H_{10}\ O_2\ K$
	$C_{16}\ H_{32}\ O_8\ K_2$.

Dagegen aber sprechen die mitgetheilten Analysen; auch würden ohne Zweifel durch weitere Reduction Verbindungen entstehen, ähnlich denen, welche aus Mesiten, Xylit etc. erhalten werden.

Die grösste Wahrscheinlichkeit hat demnach nur die Annahme, dass unteracetylige Säure gebildet werde. Indem nämlich 3 At. Kalium 2 At. Essigäther 3 At. Sauerstoff entziehen, bilden sich 2 At. unteracetyligsaures Kali und 1 At. Aetherkali, welches auf 2 At. Aether 1 At. Kali enthält.

2 At. Essigäther	$C_{16}\ H_{32}\ O_8$
3 — Kalium	K_3
	$C_{16}\ H_{32}\ O_8\ K_3$

bilden:

2 At. unteracetyligsaures Kali	$C_8\ H_{12}\ O_5\ K_2$
1 — Aetherkali	$C_8\ H_{20}\ O_3\ K$
	$C_{16}\ H_{32}\ O_8\ K_3$.

In Beziehung auf die vorliegende Frage ist es jedoch gleichgültig, ob acetylige oder unteracetylige Säure gebildet werde. Das Resultat steht fest: das Kalium reducirt die Essigsäure, und die verdünnte Säure geht durch Sauerstoffaufnahme wieder in Essigsäure über, das Radical erleidet daher bei der Einwirkung des Kaliums keine Veränderung.

Ueber die Einwirkung des Natriums auf Benzoëäther.

Natrium wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf den Benzoëäther. Die Einwirkung beginnt erst zwischen 70 bis 80°;

ei 100° ist sie ziemlich lebhaft. So wie die Einwirkung des Natriums beginnt, färbt sich der Aether an den Stellen, wo ich das Natrium befindet, dunkel braungelb, welche Farbe nach nd nach die ganze Masse annimmt. In dem Verhältnisse, als ie Einwirkung des Natriums zunimmt, verdickt sich die Masse, nd sie wird zuletzt selbst unter Mitwirkung der Wärme ganz est. Aus diesem Grunde entgeht ein grosser Theil des Benoëäthers der Einwirkung des Natriums. Gasentwickelung wird uch hierbei nicht wahrgenommen. Man kann den mit Natrium ehandelten Benzoëäther auf 100° und auch darüber erhitzen, hne dass etwas Flüchtiges abgeschieden wird. Da der Siepunct des Benzoëäthers sehr hoch liegt, so suchten wir den och unzersetzten Benzoëäther durch Behandlung mit Aether aus er zersetzten Masse auszuziehen. Der Aether wurde im wasserreien Zustande mit der zersetzten Masse zusammengebracht. Dabei bildete sich eine tief dunkelbraun gefärbte ätherische Löung, während eine Salzmasse abgeschieden wurde. Dieselbe wurde so lange mit wasserfreiem Aether ausgelaugt, bis sie ollkommen weiss erschien.

Untersuchung der ätherischen Lösung.

Die ätherische Auflösung wurde auf dem Wasserbade einer Destillation unterworfen. Das Destillat war reiner Aether; er Rückstand in der Retorte war braun, ölig, unlöslich in Waser, mischte sich aber vollständig mit Aether und Weingeist. Auf dem Platinbleche erhitzt, verflüchtigte er sich nicht vollständig; es blieb ein kohliger Rückstand, welcher nach und ach vollständig verbrannte, ohne einen Rückstand zu hinterassen. Wässrige Kalilösung wirkte kaum zersetzend auf die bige Masse ein; es entstand ein wenig benzoësaures Kali, zuleich entstand ein anderes Kalisalz in geringer Menge, welhes eine neue Säure enthielt. Dagegen zersetzte eine weineistige Lösung von Kali, besonders in der Wärme, den öligen Rückstand sehr schnell. Ward nach der Zersetzung die weingeistige Flüssigkeit mit Wasser vermischt, so wurde eine lare braune Lösung erhalten, ohne dass sich etwas abschied. Der Weingeist wurde verdunstet und die weingeistige Lösung nit Salzsäure übersättigt. Es entstand sogleich ein reichlicher raungefärbter Niederschlag, welcher grösstentheils aus Ben-

zoësäure bestand; zugleich aber wurde noch eine Säure abge
schieden, welche wir unterbenzoylige Säure nennen wolle
Um die Benzoësäure von der letzteren zu trennen, wurde d
Niederschlag öfters mit kochendem Wasser behandelt, in we
chem die unterbenzoylige Säure unlöslich ist. Aus diesen Ve
suchen geht demnach hervor, dass die in dem Aether aufg
löste ölige braune Flüssigkeit ein Gemenge war von benzo
saurem Aether, welcher der Einwirkung des Natriums entga
gen, und unterbenzoyligsaurem Aether, welcher durch Zers
zung des ersteren gebildet worden war. Eine Trennung b
der Aetherverbindungen ist uns nicht gelungen.

Untersuchung des in Aether unlöslichen Salzes.

Das Salz, welches bei der Behandlung des mit Natr
zersetzten Benzoëäthers zurückblieb, löste sich vollständig
Wasser. Die Lösung war stark alkalisch und gab bei der D
stillation Weingeist. Der Rückstand wurde mit Salzsäure üb
sättigt, wobei eine grosse Menge Benzoësäure erhalten wu
Da möglicher Weise der Weingeist, welcher erhalten wu
von Aether herrühren konnte, welcher von der Salzmasse
bunden worden war, so wurde eine neue Menge Benzoëä
durch Natrium zersetzt und die zersetzte Masse, ohne vor
rige Behandlung mit Aether, mit Wasser destillirt; jedoch w
auch bei diesem Versuche viel Weingeist erhalten.

Dass die durch Salzsäure abgeschiedene Säure nichts
deres war als Benzoësäure, zeigte eine mit derselben vor
nommene Elementaranalyse. Diese Salzmasse bestand dem
aus Aetherkali, welches bei Berührung mit Wasser in Kal
drat und Weingeist zerfiel, und aus benzoësaurem Kali.

Untersuchung der unterbenzoyligen Säure.

Die Säure, welche auf die eben angegebene Weise
dem unterbenzoyligsauren Aether erhalten wurde, besitzt in
rem reinen Zustande eine gelbbraune Farbe und gleicht
einem Harze. Bei gewöhnlicher Temperatur hat sie die C
sistenz von dickem Terpentin; auf dem Wasserbade sch
sie sehr leicht zu einer vollkommen durchsichtigen gelben F
sigkeit. In Wasser ist sie ganz unlöslich, aber löslich in W
geist und Aether. Die weingeistige Lösung röthet schw

s. In wässriger Kalilösung löst sie sich sehr leicht zu gelbbraunen Flüssigkeit auf, aus welcher sie durch Säure unverändert niedergeschlagen wird. Sie ist nicht flüch- zersetzt sich bei höherer Temperatur auf ähnliche Weise e Harze.

le Analyse dieser Säure gab folgendes Resultat:

0,450 Gr. Säure gaben:

Kohlensäure 1,320 = Kohlenstoff 0,3450
Wasser 0,226 = Wasserstoff 0,0252.

Theilen:

Kohlenstoff	76,67
Wasserstoff	5,60
Sauerstoff	17,73

chend:

		Ber.
14 At.	Kohlenstoff	76,73
12 -	Wasserstoff	5,36
$2\frac{1}{2}$ -	Sauerstoff	17,91
		100,00.

. Ein Theil der Säure wurde in reinem Kali gelöst. Die g wurde so lange mit Essigsäure vermischt, bis die Säure sich abzuscheiden. Sodann wurde filtrirt und die neu- Flüssigkeit mit essigsaurem Bleioxyd versetzt. Es bil- ich ein gelblichweisser Niederschlag, welcher bei 100° rocknet wurde.

1) 0,416 Bleiverbindung gaben:

Kohlensäure 0,590 = Kohlenstoff 0,1632.
Wasser 0,110 = Wasserstoff 0,0122.

) Theilen:

Kohlenstoff	39,13
Wasserstoff	2,93.

2) 0,155 Substanz gaben:

0,039 metallisches Blei und 0,040 Bleioxyd = 0,082 52,90 p.C. Bleioxyd.

00 Theile Bleisatz enthalten demnach:

Kohlenstoff	39,13
Wasserstoff	2,93
Sauerstoff	5,04
Bleioxyd	52,90
	100,00

Die Zersetzung des Benzoëäthers durch Natrium kommt nach sehr mit der des Essigäthers durch Kalium überein. ›eiden Fällen wird der Säure die Hälfte des Sauerstoffs enten, und es bilden sich niedrigere Oxydationsstufen desselben icals. Der Unterschied besteht nur darin, dass bei dem zoëäther die reducirte Säure mit dem Aether verbunden bt, während die reducirte Essigsäure sich mit dem gebilde- Kali vereinigt. Ob jedoch die unterbenzoylige Säure durch dirende Stoffe wieder in Benzoësäure verwandelt werden ne, müssen wir dahingestellt sein lassen. Wir hatten zu nig Material, um entscheidende Untersuchungen in dieser Beıung vornehmen zu können. Nur mit Wahrscheinlichkeit nen wir angeben, dass Salpetersäure im concentrirten Zuıde unterbenzoylige Säure zu oxydiren scheint.

Es bleibt uns noch übrig die Gründe anzugeben, warum diese Säure unterbenzoylige Säure genannt haben. Wird Benzamid als eine Amidverbindung betrachtet, so ist mit Amid verbunden $C_{14}H_{10}O_2$. Bezeichnet man nun das Raıl $C_{14}H_{10}$ mit Benzoyl, so ist im Benzamid benzoylige Säure halten. Im Benzimid (N_2H_2) hat man allen Grund anzuımen, dass mit Imid vereinigt sind 2 At. einer Verbindung $C_{14}H_{10}O$. Wird nun diese Verbindung Benzoyloxyd geınt, so ergeben sich folgende Oxydationsstufen des Benzoyls:

Benzoyloxyd	$(C_{14}H_{10})+O$
unterbenzoylige Säure	$(C_{14}H_{10})+O_{1½}$
benzoylige Säure	$(C_{14}H_{10})+O_2$
Benzoësäure	$(C_{14}H_{10})+O_3$

dieselbe Reihe, welche auch bei dem Acetyl bekannt ist.

Die Existenz der unterbenzoyligen Säure widerspricht dit der Annahme des freien Radicals, bestehend aus $C_{14}H_{10}$, welches bekanntlich Liebig und Wöhler Benzoyl geınt haben.

Ueber die Einwirkung des Natriums auf Ameisenäther.

Die Einwirkung des Natriums auf Ameisenäther ist com›irter als die auf Benzoëäther und Essigäther. Die Erscheiıgen, welche dabei beobachtet werden, sind folgende: Wenn ht eine Erwärmung von aussen stattfindet, so geht die Zerzung nur langsam von Statten. Es scheidet sich ein nur

schwach gelblich gefärbtes Salz aus; zugleich aber e sich Gas, und, was besonders zu erwähnen ist, erscheinen gleichzeitig in der ganzen Flüssigkeit, den Stellen, welche mit dem Natrium in Berührung sind, an denen, wo sich kein Natrium befindet. Die Erschein ganz dieselbe wie die, welche beobachtet wird, wenn sensäure mit Schwefelsäure erwärmt wird. Geht die kung sehr rasch von Statten, so ist das Salz, welch abscheidet, stark gefärbt.

Untersuchung des Gases, welches sich entwickel

Das Gas ist vollkommen farblos und brennt, ange mit rein blauer Flamme. Wird es über Quecksilber in Berührung gebracht, so findet nicht die geringste V Veränderung statt.

1) 50 C.C. Gas wurden über Quecksilber mit 3 Sauerstoffgas gemengt, und das Gemenge durch den elek Funken im Eudiometer entzündet.

50+35=85 C.C. verschwundener Raum nach de brennen =25 C.C. Die Menge der Kohlensäure betrug

2) 65 C.C. Gas+40 C.C. Sauerstoff = 105 C.C
Verschwundener Raum =33 C.C.
Kohlensäure =65 C.C.

3) 45 C.C. Gas+40 C.C. Sauerstoff =85 C.C.
Verschwundener Raum =22,5 C.C.
Kohlensäure =45 C.C.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass das Gas Kohlenoxydgas gewesen war.

Untersuchung des zersetzten Ameisenäthers.

Der mit Natrium zersetzte Ameisenäther wurde ohn herige Vermischung mit Wasser auf dem Wasserbade Destillation unterworfen. Es wurde eine ätherische Flüs erhalten, welche sich wie Ameisenäther verhielt. Die A gab folgendes Resultat:

0,275 Substanz gaben:

Kohlensäure	0,500 =	Kohlenstoff	0,1383
Wasser	0,230 =	Wasserstoff	0,0256.

In 100 Theilen:

		Ameisenäther berechnet.
Kohlenstoff	50,29	49,130
Wasserstoff	9,39	8,023
Sauerstoff	40,32	42,847
	100,00	100,000.

Der untersuchte Aether enthält demnach mehr Kohlenstoff Wasserstoff, und weniger Sauerstoff, als der Ameisenäther. ar also möglich, dass durch die Einwirkung des Na- auf Ameisenäther ein neuer Aether gebildet wurde. ierüber Gewissheit zu erhalten, wurde eine neue Quanti- neisenäther durch Natrium zersetzt und die Zersetzung ge fortgeführt, bis keine Gasentwickelung mehr beobachtet . Der Rückstand wurde ebenfalls auf dem Wasserbade, vorherige Behandlung mit Wasser, destillirt. Das nun ne Destillat hatte keinen ätherischen Geruch, sondern den h des Weingeistes, mischte sich mit Wasser in allen Ver- sen und kam überhaupt ganz mit dem Weingeist über- rannte namentlich mit der eigenthümlichen Flamme des geistes.

,213 Substanz gaben:

Kohlensäure	0,404	=	Kohlenstoff	0,1117
Wasser	0,215	=	Wasserstoff	0,0239.

) Theilen:

		Weingeist berechnet.
Kohlenstoff	52,44	52,68
Wasserstoff	11,22	12,89
Sauerstoff	36,34	34,43
	100,00	100,00.

Iieraus geht also hervor, dass die zuerst untersuchte äthe- Flüssigkeit ein Gemenge von Ameisenäther und Wein- und auch der zuletzt untersuchte Weingeist war, wie ler Wasserstoffbestimmung hervorgeht, noch nicht ganz on Ameisenäther. Nach der Zersetzung mit Natrium fin- ch demnach schon fertig gebildeter Weingeist vor, was Essigäther und Benzoëäther nicht der Fall ist; denn der geist, welcher bei der letzteren erhalten wurde, erschien nach der Behandlung mit Wasser. Unstreitig steht mit ildung des Weingeistes die Bildung des Kohlenoxyds im menhange, und es ist anzunehmen, dass bei der Einwir-

[illegible] gereinigt d[illegible]
[illegible] Kohlenoxyd, W[illegible]
[illegible] verbindet [illegible]
[illegible] Weingeist, während das K[illegible]
[illegible] auch die schon oben [illegible]
[illegible] Gasentwickelung.

[illegible]	$C_6 H_{12} O_4$
[illegible]	
[illegible]	$C_4 H_{12} O_2$
[illegible]	$C_2 \quad O_2$
	$C_6 H_{12} O_4$.

[illegible] auf die angegebene Art der Weingeist, welch[illegible] [illegible] verbanden war, vollständig durch D[illegible] [illegible] wurde der Rückstand in Wasser g[illegible] [illegible] destillirt. Dabei wurde ebenfalls Weing[illegible] [illegible] Menge erhalten. Die Flüssigkeit, welche zurück[illegible] [illegible] schwach braun gefärbt. Dieselbe w[illegible] [illegible] übersättigt. Es fielen einige wenige Flock[illegible] [illegible] Substanz zu Boden, während sich die Flüssigk[illegible] [illegible] Diese harzige Substanz kam mit der überein, welc[illegible] [illegible] der Einwirkung des Kaliums auf Essigäther erhalt[illegible] [illegible] ein unbedeutendes Nebenproduct, w[illegible] [illegible] Menge zeigt, in der es gebildet wird. D[illegible] [illegible] übersättigte Flüssigkeit wurde der Destill[illegible] [illegible] wurde ein saures Destillat erhalten, wel[illegible] [illegible] den meisten Verhältnissen über[illegible] [illegible] wurde mit kohlensaurem Baryt [illegible] erhalten, welches bei 100° ge[illegible] [illegible] Resultate gab:

[illegible] kohlensauren Baryt = 0,5555 oder
[illegible]
[illegible] kohlensauren Baryt = 0,2583
[illegible]

[illegible] Verbrennen mit Kupferoxyd:
[illegible] = Kohlenstoff 0,0520
[illegible] = Wasserstoff 0,0094.

[illegible] 7,37
[illegible] 1,39.

p.C. Baryt halten 5,17 Kohlenstoff als Kohlensäure zu-
Demnach bestehen 100 Theile des Salzes aus:

Kohlenstoff	12,84
Wasserstoff	1,39
Sauerstoff	21,11
Baryt	64,66
	100,00.

Berechnet man die procentische Zusammensetzung auf
e, so erhält man folgende:

8 At.	Kohlenstoff	13,80
8 -	Wasserstoff	1,12
9 -	Sauerstoff	20,32
3 -	Baryt	64,76
		100,00.

Um uns zu überzeugen, ob die Masse, welche durch Ein-
ung des Natriums auf Ameisenäther erhalten wird, die
gkeit besitzt, Sauerstoff zu absorbiren, so haben wir eine
Menge Ameisenäther durch Natrium zersetzt, und die zer-
e Masse mit Wasser angefeuchtet, über Quecksilber mit
rstoff in Berührung gebracht. Nach mehreren Stunden wurde
h fast keine Absorption wahrgenommen. Das Verschwinden
wenigen Cubikcentimeter Gas im Anfange rührte ohne Zweifel
r, dass beim Uebergiessen der Salzmasse mit Wasser eine
meentwickelung stattfand, in deren Folge das Sauerstoff-
anfangs etwas ausgedehnt wurde.

Eine Formel, welche der obigen Zusammensetzung ent-
ht, ist im höchsten Grade unwahrscheinlich, und wir sind
zeugt, dass das Barytsalz ein gemengtes Salz gewesen
Ameisensäure enthielt, welche durch Einwirkung des Na-
aus unzersetztem Ameisenäther abgeschieden wurde.
den von der Formel $C_8 H_8 O_9 \dot{B}a_3$ 2 At. ameisensaurer
t abgezogen, so bleiben

$$C_4 H_4 O_3 \dot{B}a$$

g. $C_4 H_4 O_3$ wäre eine neue Säure, welche entweder aus
t. Formyl $+ O_3$, oder aus einem mit dem Formyl polyme-
Radicale $C_4 H_4 + O_3$ bestände. Es würden sodann 2 At.
isensäure durch 3 At. Natrium 3 At. Sauerstoff entzogen
dadurch 3 At. Natron und 1 At. einer Säure $C_4 H_4 O_3$
det. Ein Theil Natron zersetzt einen andern Theil Amei-

senäther und bildet ameisensaures Natron; zugleich aber mu genommen werden, dass der freigewordene Aether mit dem standenen wasserfreien Salze verbunden bleibt und in Verbindung die Rolle entweder von basischem Wasser, was wahrscheinlicher, von Krystallwasser übernimmt. so gut nämlich, als der Aether in seiner Verbindung mit N und Kali die Rolle des Wassers übernimmt, kann er di auch in Verbindung mit Salzen übernehmen. Diess sind j nur Vermuthungen, die allerdings viele Wahrscheinlichke sich haben. Um aber Gewissheit zu erhalten, ist es n genau nachzuweisen, welche Zusammensetzung die neue S welche sich jedenfalls bildet, hat. Aus den mitgetheilten lysen geht allein nur mit Bestimmtheit hervor, dass bei der wirkung des Natriums auf Ameisenäther die Ameisensäu der Art zersetzt wird, dass ihm Sauerstoff entzogen wir Verhältnisse aber des Kohlen- und Wasserstoffs dieselben ben, wie im Formyl. Was die Zusammensetzung der ne Säure betrifft, so hoffen wir hierüber bald genauere Re mittheilen zu können.

Ueber die Einwirkung des Natriums auf Kleeäther Kohlensäureäther.

Dass durch Einwirkung des Kaliums oder Natrium Kleeäther Kohlensäureäther, unter Entwickelung von Kohle gas, gebildet wird, setzen wir als bekannt voraus. Die aber, wie entsteht der Kohlensäureäther? ist bis jetzt noc gelöst worden. Wie beim Ameisenäther könnte angen werden, dass bei der Einwirkung des Natriums auf Kl zwei unter sich unabhängige Processe von Statten gehen dass 1 Th. Kleeäther für sich in Kohlensäureäther und lenoxyd zerfiele, während es auf einen andern Theil Kl zersetzend einwirkte und dadurch neue eigenthümliche Pr bildete. Auch wäre denkbar, dass 2 At. Kleeäther dur Natrium 1 At. Sauerstoff entzogen und dadurch Kohlen äther, Kohlenoxyd und Aetherkali gebildet werden.

2 At. Kleeäther	$C_{12}H_{20}O_8$
1 - Natrium	Na
	$C_{12}H_{20}O_8Na$

nnen zerfallen in:

1 At.	Kohlensäureäther	$C_5\ H_{10}\ O_3$
1 -	Aethernatron	$C_4\ H_{10}\ O\ \dot{N}a$
3 -	Kohlenoxyd	$C_3\ \ O_3$
		$C_{12}\ H_{20}\ O_7\ \dot{N}a.$

Bei dieser Annahme aber bleibt die Bildung der übrigen roducte, die jedenfalls noch nebenbei entstehen, unerklärt. Um her eine genauere Einsicht in den Vorgang zu erhalten, suchn wir wo möglich alle Producte kennen zu lernen, welche i der Zersetzung des Kleeäthers gebildet werden.

Was die Erscheinungen betrifft, welche bei der Einirkung des Natriums auf Kleeäther beobachtet werden, so auben wir dieselben übergehen zu können, da sie schon einie Male genau beschrieben worden sind. Nur die Bemerkung ollen wir noch hinzufügen, dass im Moment, als die Einwirung beginnt, auch eine dunkle Färbung beobachtet wird. — eht die Einwirkung rasch von Statten, so steigt die Tempeatur ziemlich hoch, und mit dem sich entwickelnden Kohlenxydgas verflüchtigen sich auch Dämpfe von Kohlensäureäther nd Kleeäther. Diess zeigt, dass der Kohlensäureäther gleich ei der ersten Einwirkung des Natriums gebildet wird, und icht erst, wie man vermuthen könnte, entsteht, wenn die zeretzte Masse mit Wasser in Berührung gebracht wird. Ist die inwirkung beendigt, so lässt sich durch Destillation sämmtliher Kohlensäureäther abdestilliren. Er wird in ziemlicher lenge erhalten und ist jedenfalls ein Hauptproduct der Zertzung des Kleeäthers.

Wir haben den zersetzten Kleeäther so lange destillirt, bis ch sämmtlicher Kohlensäureäther verflüchtigt hatte. Der Rückand wurde in Wasser gelöst. Die stark alkalische Lösung sass eine dunkel-, fast schwarzbraune Farbe. Bei der Deillation auf dem Wasserbade wurde eine nicht unbedeutende enge Weingeist gewonnen. Die schwarzbraun gefärbte wässge Lösung wurde mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt; durch entstand ein schwarzer Niederschlag; eine Entfärbung r Flüssigkeit aber fand nicht statt. Die von dem schwarzen iederschlag getrennte saure Flüssigkeit wurde der Destillation iterworfen. Es ging ein saures Destillat über, welches Sil-

[illegible] fiel. Besonders schnell ging diese Farbenänderung und Ausscheidung des schwarzen Pulvers von Statten, wenn die wässerige Lösung in flachen Gefässen bei Zutritt der Luft auf dem Wasserbade abgedampft wurde. Die Erscheinungen, unter welchen die Abscheidung erfolgt, sind genau dieselben, welche beobachtet werden, wenn eine wässrige Lösung eines Pflanzenextracts bei Zutritt der Luft abgedampft wird. Bei der Behandlung der eingedampften Masse mit Wasser löst sich ein grosser Theil davon mit brauner Farbe leicht auf; zurück bleibt ein schwarzes Pulver, gemengt mit weissen Krystallen. Mehr Wasser nehmen die Krystalle ebenfalls auf. Dieselben wurden durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigt. Sie besassen einen sehr starken sauren Geschmack und lieferten beim Erhitzen mit Schwefelsäure ein Gas, welches aus gleichen Maasstheilen Kohlensäure und Kohlenoxyd bestand; die Krystalle waren demnach Kleesäure.

Die erhaltene dunkel gefärbte wässrige Lösung konnte durch öfteres Auflösen und Wiederabdampfen ganz in den unlöslichen schwarzen Stoff übergeführt werden. Aether zog aus dem letzteren, welcher in Wasser ganz unlöslich ist, einen braunen Stoff aus, während ein schwarzer zurückblieb. Beide Körper kommen mit denjenigen überein, welche durch Schwefelsäure aus dem mit Natrium zersetzten Kleeäther abgeschieden wurden. Wird der in Aether lösliche Stoff mit Wasser erhitzt, so geht er ebenfalls in den in Aether unlöslichen über.

Nigrinsäure.

Nigrinsäure nennen wir diese schwarze in Wasser und Aether unlösliche Substanz. In Weingeist löst sich diese Säure leicht auf, selbst in ganz schwachem. Die weingeistige Lösung ist dunkelschwarz gefärbt und röthet schwach Lakmus. Wird die schwarze weingeistige Lösung mit Schwefelwasserstoff gesättigt und dann bei abgehaltener Luft eine Zeit lang stehen gelassen, so scheidet sich Schwefel aus; die Lösung entfärbt sich zum Theil, und die Säure geht in diejenige über, welche sich in Wasser löst. Hieraus ergiebt sich, dass bei Behandlung des nigrinsauren Bleioxyds durch Schwefelwasserstoff die Nigrinsäure reducirt wird. Das Product dieser Reduction geht an der Luft, durch Sauerstoffaufnahme, zuerst in die in

[illegible] dann [illegible] ursprüngliche Säure [illegible]

[illegible] dieser Säure [illegible] in concentrirten [illegible] schwarze [illegible] übrigen Salze [illegible] eine braune [illegible] Ammoniaksalzes [illegible] und Abdam[illegible] glänzend werden [illegible] getrocknet und gab [illegible]

[illegible]

[illegible]	[illegible] = Kohlenstoff	0,1194	
Wasser	[illegible] = Wasserstoff	0,0114.	

[illegible]

Kohlenstoff	31,59
Wasserstoff	3,03.

[illegible] 0,044 oder 42,72 p. C. [illegible]

[illegible]:

Kohlenstoff	31,59
Wasserstoff	3,03
Sauerstoff	22,66
Bleioxyd	42,72
	100,00.

[illegible]: Berechn.

24	At. Kohlenstoff	32,93
24	- Wasserstoff	2,69
7	- Sauerstoff	21,53
1	- Bleioxyd	42,85
= 1	At. [illegible] Bleioxyd	100,00.

Die Formel für die Säure im freien Zustande ist d[illegible] wahrscheinlich $C_{24}H_{24}O_7 + Aq.$; sie enthält ein polymeres [illegible]

Aus diesen Untersuchungen geht demnach hervor, [illegible] Behandlung des mit Natrium zersetzten Kleeät[illegible]

ch Entfernung des Kohlensäureäthers, mit Wasser, Weingeist, kleesaures, ameisensaures und nigrinsaures Natron gebildet werden. Die äusserst geringe Menge des andern braunen Stoffs kann nicht in Anschlag gebracht werden. Aus der ganzen Untersuchung ergiebt sich jedoch, dass die Zersetzung, welche der Kleeäther erleidet, allein nur die Kleesäure trifft; der Aether verbindet sich theils mit Kohlensäure, theils mit Kali zu Aetherkali. So wie nun das letztere erst bei Berührung mit Wasser, durch Aufnahme desselben, Weingeist bildet, eben so können Ameisensäure und Nigrinsäure nicht schon nach der Zersetzung des Kleeäthers durch Natrium zugegen sein, sondern sie müssen sich erst bilden, wenn die zersetzte Masse mit Wasser in Berührung gebracht wird.

Zur richtigen Entscheidung der vorliegenden Frage war noch nöthig zu wissen, welche Producte durch Einwirkung des Natriums auf Kohlensäureäther gebildet werden. Die Einwirkung ist bei der gewöhnlichen Temperatur sehr unbedeutend; beim Erwärmen aber entwickelt sich reines Kohlenoxydgas, und es bleibt eine weisse Salzmasse zurück, welche aus Aetherkali und kohlensaurem Kali besteht. Das Natrium entzieht also der Kohlensäure die Hälfte Sauerstoff; es entsteht Kali, welches mit dem Aether verbunden bleibt, während Kohlenoxyd entweicht.

Wir erklären nun nach den vorliegenden Thatsachen die Zersetzung des Kleeäthers durch Natrium auf folgende Weise: Einem Atom Kleesäure von 1 At. Kleeäther wird durch $\frac{1}{2}$ At. Natrium $\frac{1}{2}$ At. Sauerstoff entzogen; oder, was dasselbe ist: auf 2 At. Kleeäther wirkt 1 At. Natrium ein und entzieht den 2 At. Kleesäure 1 At. Sauerstoff. Dadurch entstehen 2 At. Kohlensäureäther, 1 At. Natron und eine Verbindung, bestehend aus 2 At. Kohlenstoff und 1 At. Sauerstoff. Diese Verbindung wollen wir Kohlensuboxyd nennen.

2 At. Kleeäther	$C_{12}H_{20}O_8$
1 - Natrium	Na
	$C_{12}H_{20}O_8Na$

geben:

2 At. Kohlensäureäther	$C_{10}H_{20}O_6$
1 - Natron	$O\,Na$
1 - Kohlensuboxyd	$C_2\;\;O$
	$C_{12}H_{20}O_8Na.$

[illegible] Kohlensäureäther wird aber durch einen [illegible] theilweise weiter zersetzt, und zerfällt [illegible] Kohlenoxyd und Aethernatron. [illegible] bleibt zum Theil mit dem Kohlen[illegible] zum Theil zersetzt es einen andern Theil Klee[illegible] Natron und Aethernatron.

[illegible] die zersetzte Masse mit Wasser in Berührung, [illegible] Aethernatron in Weingeist und Natronhydrat. [illegible] des Kohlensuboxyds mit Natron verbindet sich [illegible] Bestandtheilen des Wassers und bildet [illegible] Natron. Wahrscheinlich ist, dass [illegible] Einwirkung des Natriums eine mit dem [illegible] Verbindung entsteht. Wird [illegible] Kohlensuboxyd wären verbunden mit 8 [illegible] bei der Auflösung in Wasser 8 At. [illegible] findet folgende Zersetzung statt:

[illegible] Kohlensuboxyd $C_{28}\ O_{14}$
[illegible] $H_{28}O_{14}$
[illegible] $\dot{N}a_8$
$C_{28}H_{28}O_{28}\dot{N}a_8$

[illegible]

[illegible] Natron $C_{14}H_{14}O_{7}\dot{N}a$
[illegible] Natron $C_{14}H_{14}O_{21}\dot{N}a_7$
$C_{28}H_{28}O_{28}\dot{N}a_8$.

[illegible] 7 At. Natrium ein und bil[illegible] Kohlensuboxyd und 7 At. [illegible]

[illegible] $C_{84}H_{140}O_{56}$
[illegible] Na_7
$C_{84}H_{140}O_{56}Na_7$

[illegible]

[illegible] Kleeäther $C_{70}H_{140}O_{42}$
[illegible] Kohlensuboxyd $C_{14}\ O_{7}$
[illegible] Natron $O_7\ Na_7$
$C_{84}H_{140}O_{56}Na_7$.

[illegible] Kohlensuboxyd bleiben 4 At. Natron verbunden, [illegible] Natron zersetzen 1½ At. Kleeäther, wodurch 1½ At. [illegible] Natron und 1½ At. Aethernatron gebildet werden

vielleicht entstehen auch 3 At. kleesaures Natron, mit dem der Aether verbunden bleibt). Die erste Einwirkung des Natriums besteht daher ebenfalls in einer Reduction der Kleesäure. Wie nun mit diesen Untersuchungen die Ideen der Wasserstoffsäuren und der Typen zu vereinigen sind, mögen die Anhänger derselben erklären.

In einer folgenden Abhandlung gedenken wir die Producte zu beschreiben, welche durch Einwirkung des Kaliums auf die Verbindungen des Aethyloxyds mit den Fettsäuren gebildet werden.

LVII.

Ueber die aus dem Stearopten des Pfeffermünzöles entstehenden Verbindungen.

Von

ROBERT KANE.

(The Lond. and Edinb. Phil. Mag. May 1840. p. 418.)

In meiner Abhandlung über die Constitution der ätherischen Oele*) machte ich die Bemerkung, dass die Zusammensetzung des Pfeffermünzöles, wie sie durch meine Analysen bestimmt worden ist, der von Blanchet und Sell angegebenen Zusammensetzung der festen krystallinischen Substanz sich nähere, die sich oft in demselben bildet. Zugleich aber äusserte ich, dass wegen des völligen Mangels an Uebereinstimmung zwischen Blanchet's Resultaten, kein Vertrauen in dieselben gesetzt werden könnte. Die von mir für das Pfeffermünzöl angenommene Formel ist $C_{21} H_{20} O_2$, und um eine genauere Vergleichung vornehmen zu können, will ich zwei von den Analysen beifügen, durch welche diese Formel festgestellt wurde:

	Versuch I.	Versuch II.	Theorie.		
Kohlenstoff	78,06	77,81	C_{21}	128,9	78,14
Wasserstoff	12,32	12,11	H_{20}	20,0	12,12
Sauerstoff	9,62	10,08	O_2	16,0	9,74
	100,00	100,00		164,9	100,00.

*) D. J. Bd. 15. S. 155.

Die zwei Analysen des Stearoptens von Sell und Blan-chet gaben folgende Resultate:

	Versuch I.	Versuch II.		Theorie.	
Kohlenstoff	79,63	77,27	C_{10}	61,40	77,28
Wasserstoff	11,25	12,96	H_{10}	10,00	12,59
Sauerstoff	9,12	9,77	O	8,00	10,12
				79,40	100,00.

Der völlige Mangel an Uebereinstimmung zwischen diesen Resultaten, verbunden mit der Thatsache, dass Blanchet und Sell bei der Analyse des flüssigen Pfeffermünzöles ganz von einander und von der wirklichen Zusammensetzung abweichende Resultate erhalten hatten, beweist, dass Blanchet's und Sell's Angaben bei ferneren Untersuchungen nicht als Maassstab dienen können.

Walter hat kürzlich eine Abhandlung über das krystallisirte Pfeffermünzöl (Stearopten) herausgegeben, in der er Blanchet's Formel bei seinen sehr interessanten Untersuchungen zum Grunde gelegt hat, und der Meinung ist, dass ihre Richtigkeit durch seine eigenen Analysen bestätigt worden sei. Diess würde ich indessen nicht beachten, hätte mir Walter nicht dieselbe Bemerkung auch in Absicht auf mich gemacht und behauptet, dass meine Formel für das flüssige Oel der von Blanchet für das Stearopten sehr nahe käme, so wie ziemlich unverhohlen zu verstehen gegeben, obgleich er das flüssige Oel nicht analysirt hat, was er doch so leicht hätte thun können, dass Blanchet's Formel die richtige, und dass die meinige, in sofern sie davon abweiche, wahrscheinlich unrichtig sei. Er äussert sich folgendermaassen: Wenn das flüssige Pfeffermünzöl dieselbe Zusammensetzung hat wie das feste, was nach Robert Kane's Bemerkungen sehr wahrscheinlich ist, welcher jedoch, obgleich das von ihm gefundene Zahlenverhältniss dasselbe ist, veranlasst wurde, eine von der meinigen abweichende Formel anzunehmen, welche weder aus der Dichtigkeit des Dampfes, noch aus einer Verbindung abgeleitet ist, in welche das Pfeffermünzöl eingeht u. s. w. Ich werde zeigen, dass Walter seinen eigenen Analysen nicht Gerechtigkeit widerfahren liess; denn hätte er sie richtig gewürdigt, so würde er gefunden haben, dass Blanchet's Formel ungenau ist, und

ss das Stearopten genau die von mir für das Oel aufgefunne Zusammensetzung besitzt.

Bei einer organischen Analyse äussern die Quellen des rthums in entgegengesetzter Richtung ihren Einfluss auf den ohlenstoff und den Wasserstoff. Es kann nicht mehr Kohlenoff erhalten werden, als in der Substanz vorkommt, und wezn der Leichtigkeit, mit welcher der Wasserstoff verbrennt, ird niemals weniger Wasser erhalten. In der Praxis gelingt e völlige Verbrennung des Kohlenstoffes selten, und fast in len Fällen erhält man wegen der hygrometrischen Natur der aterialien mehr Wasser als man sollte. Leitet man daher ne Formel aus einer Reihe von Analysen ab, so kommt immer e höchste Zahl für den Kohlenstoff und die niedrigste für den Vasserstoff der Wahrheit am nächsten, und auf sie muss die ormel gegründet werden. Es mag Fälle geben, wo Wasser erloren geht; aber diess muss entweder von einem Fehler beim Vägen, oder von der schlechten Leitung der Analyse herkomen. Indem ich von diesen Principien ausgehe, will ich nunnehr Walter's numerische Resultate betrachten.

Bei sechs Analysen des festen Oeles erhielt er als höchste ahl für den Kohlenstoff 77,68 und das Mittel von fünf Reultaten war 77,36. Die niedrigste Zahl für den Wasserstoff ar 12,52 und das Mittel von vier Analysen war 12,66. Walter's Analysen und die Theorie geben daher folgende Zahlen:

	Versuch			
	I.	II.		Theorie.
Kohlenstoff	77,68	77,36	C_{20}	77,27
Wasserstoff	12,52	12,66	H_{20}	12,62
Sauerstoff	9,80	9,98	O	10,11
	100,00	100,00		100,00.

Es ist auch ganz einleuchtend, dass die Resultate von Walter's Analysen nicht als sehr richtig betrachtet werden önnen, wenn wir finden, dass bei seinen sechs Analysen die Kohlensäure in einem Falle und das Wasser in zwei Fällen erloren gingen, wahrscheinlich wegen zu schnellen und unollkommenen Verbrennens. Walter's Formel wird daher urch seine eigenen Analysen widerlegt, welche zu viel Kohnstoff und zu wenig Wasserstoff geben. Sie stimmen aber

sehr gut mit der von mir aufgestellten Formel überein, wenn wir zugeben, dass seine Analysen ganz ausgezeichnet sind.

Das specifische Gewicht des Dampfes des Stearoptens bietet kein Mittel dar, um zwischen den Formeln unterscheiden zu können. $C_{20} H_{20} O_2$ giebt 5,455 und $C_{21} H_{20} O_2$ giebt 5,666. Er erhielt 5,62. Zwar ist die durch Versuche ermittelte Dichtigkeit immer etwas höher als die durch Rechnung gefundene, andrerseits aber findet bei diesen Oelen fast allgemein eine Spur von Zersetzung statt, wodurch die durch Versuche gefundene Dichtigkeit zu niedrig wird. Daher stimmt die gefundene Dichtigkeit eben so gut mit der einen als mit der andern Formel überein.

Walter hat den Kohlenwasserstoff, welcher durch die Wirkung von trockner Phosphorsäure auf das Stearopten erzeugt wird, Menthen genannt. Diesem Körper giebt er die Formel $C_{20} H_{18}$. Folgendes sind seine Resultate:

	I.	II.	III.	Theorie.
Kohlenstoff	87,74	87,53	87,59	87,18
Wasserstoff	12,99	12,85	12,71	12,82
	100,73	100,38	100,30	100,00.

In allen Fällen erhielt Walter einen Gewichtsüberschuss, wobei der Fehler im Wasserstoffe liegen muss, und in allen Fällen kommt der durch diesen Fehler höher angenommene Wasserstoff blos dem von seiner Formel geforderten Wasserstoffe gleich. In allen Fällen erhielt er auch zu viel Kohlenstoff, und zwar bei einer Substanz, deren vollkommene Verbrennung selbst für einen mit der organischen Analyse Vertrauten sehr grosse Schwierigkeiten hat. Seine Formel kann nicht richtig sein, aber die Formel $C_{21} H_{18}$ giebt folgende Zahlen:

C_{21}	= 128,9	87,76
H_{18}	= 18,0	12,24
	146,9	100,00

welche ganz mit den Analysen übereinstimmen.

Die Dichtigkeit des Menthendampfes fand Walter = 4,95. Die Formel $C_{20} H_{18}$ giebt 4,835. Die Formel $C_{21} H_{18}$ giebt 5,046. Der Unterschied ist auch hier so unbedeutend, dass in keiner Hinsicht ein Gewicht darauf gelegt werden kann.

Da die durch die Wirkung der Schwefelsäure erhaltenen Resultate nicht bestimmt sind, so braucht blos erwähnt zu wer-

n, dass die für den schwefeldadylsauren Kalk von mir angebene Formel $SO_3 . CaO + C_{20} H_{16}$ und nicht die Formel war, lche Walter mir beimisst.

Die von Walter bei der Reaction des Phosphorchlorides f das Stearopten erhaltene Substanz ist von grosser Wichkeit, da sie einigermaassen den Beweis liefert, in wie weit ses ätherische Oel die Wirkung eines Alkohols hat. Die action scheint sehr complicirt zu sein, und daher können ir blos von der Analyse eine Erläuterung erwarten. Nimmt an den höchsten Kohlenstoff und den niedrigsten Wasserstoff , so sind Walter's Resultate folgende:

	Beste Analyse.	Mittel von sechs Analysen.
Kohlenstoff	70,55	70,01
Wasserstoff	9,89	10,31

Das Chlor gab bei einer einmaligen Bestimmung die Zahl),87.

Das Nnatürlichste ist, anzunehmen, dass, wie beim lkohol oder Aceton, Wasser ausgetrieben und zersetzt wird, dem sich eine Art von Salzäther bildet. Daher sollte die ormel sein $C_{20} H_{19} Cl$ oder $C_{21} H_{19} Cl$. Die Zahlen sind lgende:

C_{20}	69,26	C_{21}	70,32
H_{19}	10,72	H_{19}	10,36
Cl	20,02	Cl	19,31
	100,00		100,00.

Hier ist für die C_{20} von Blanchet wieder zu viel Kohnstoff und zu wenig Wasserstoff vorhanden, aber für die C_{21}, ie nach meiner Ansicht, kommen die Zahlen der Wahrheit äher. Walter äussert, dass der Wasserstoff statt 19 Atome 8 betragen könnte, und dann geben die Formeln

C_{20}	69,6	C_{21}	70,71
H_{18}	10,3	H_{18}	9,87
Cl	20,1	Cl	19,42
	100,0		100,00.

Auf diese Weise haben wir bei Blanchet's Annahme nmer noch zu wenig Kohlenstoff und zu viel Wasserstoff in er Formel. Bei der Annahme von C_{21} kommt die Formel der Vahrheit näher. Auf alle Fälle ist die von Walter aufge-

stellte dritte Formel $C_{20} H_{17} Cl$ ganz unnöthig. Ich betrachte diesen Körper als Chlormenthen.

Obgleich wir ähnliche Beispiele bei den Producten finden würden, die sich bei der Reaction des Chlors auf das Stearopten bilden, so will ich mich doch auf ihre Untersuchung nicht einlassen, da aus den analytischen Resultaten, so wie aus andern Umständen erhellt, dass die letzten und bestimmten Producte dieser Reaction noch nicht erhalten worden sind. Bei Walter's Formeln kommen halbe Aequivalente von Chlor und Wasserstoff vor, woraus sich ergiebt, dass die analysirten Substanzen noch nicht bestimmt charakterisirt waren.

Der eigenthümliche saure Körper, welcher sich bei Behandlung des Oeles mit Salpetersäure bildet, entsteht durch so complicirte Zersetzungen, dass bis zur genauen Bestimmung seines Atomgewichtes und seiner Zusammensetzung durch die Analyse seiner Salze, es ganz nutzlos ist über ihn in Bezug auf gegenwärtige Untersuchung zu sprechen. Aber hier, wie in den andern Fällen, hat Walter zu viel Kohlenstoff erhalten, obwohl nicht zu wenig Wasserstoff, und die grössere Menge von Kohlenstoff, welche meine Zahl giebt, bringt seine analytischen Resultate mehr mit der Theorie in Uebereinstimmung. Ich wünsche jedoch nicht, dass man glaube, ich wende die Formel $C_{21} H_{20} O_2$ zur Erklärung des Ursprunges dieses Körpers an, der in der That, wie ich glaube, zu einer ganz verschiedenen Reihe gehört.

Beim Schlusse muss ich noch bemerken, dass ich im Allgemeinen die Genauigkeit von Walter's Resultaten sehr bewundere, so wie die bei dieser und andern schwierigen Untersuchungen bewiesene Geschicklichkeit, durch die er sich so sehr ausgezeichnet hat. Es gereicht in der That sehr zu seiner Ehre, dass seine Analysen so gut waren, obgleich er sich durch Blanchet's Autorität hat bestechen lassen, von einer unsichern Basis bei seinen Untersuchungen auszugehn, und ich habe diese Bemerkungen nicht niedergeschrieben, um Walter's Verdienst zu verringern, welches Niemand mehr anerkennen kann, sondern zu zeigen, dass alle Untersuchungen Walter's nur meine früheren Resultate bestätigt und dass sie völlig bewiesen haben, dass das flüssige und feste Pfeffermünzöl dieselbe Zusammensetzung besitzen, und dass, obwohl meine Formel durch

[illegible] angewandten andern Verfahrungsarten nicht bestätigt wur-[illegible], sie doch durch Walter ohne sein Wissen bestätigt wor-[illegible] ist, und dass die Formel C_{21} H_{20} O_2 allein seinen interes-[illegible]nten Resultaten entspricht.

LVIII.

Ausmittelung des Stärkegehalts der Kartoffeln.

Von

Dr. LUEDERSDORFF.

Die Bestimmung der Stärke in stärkehaltigen Vegetabilien gehört zu den grösseren Schwierigkeiten, wenn von absoluter Genauigkeit die Rede ist. Die mechanische Trennung giebt die unsichersten Resultate; denn da die Stärkekörnchen von der Pflanzenfaser eingeschlossen sind, so können sie von dieser nur durch vollständiges Zerreissen derselben getrennt werden. Ein solches Zerreissen hat nun seine grossen Schwierigkeiten, nicht aber weil es nicht möglich wäre eine vegetabilische Substanz innig zu zermalmen, sondern weil es nicht möglich ist das Zermalmen nur bis auf die Pflanzenfaser zu erstrecken, ohne gleichzeitig auch die Stärkekörnchen zu treffen. Die hierbei anzuwendenden Manipulationen beschränken sich entweder auf ein Zerreiben auf dem *Reibeisen*, oder auf ein Zerreiben im *Mörser*. Bei der ersteren Operation kann man versichert sein, wie fein auch das Reibeisen sein mag, dass die Faser *nicht* vollständig zerrissen, die Stärke also nicht absolut blossgelegt wird. Bei der zweiten Operation kann man eben so versichert sein, dass zwar die Faser gänzlich zerrissen, aber auch die Stärkekörnchen zum Theil zermalmt sind. Im ersten Falle entgeht also ein Theil der Stärke der Gewichtsbestimmung dadurch, dass sie nicht gänzlich ausgeschieden ist; im zweiten Falle aber dadurch, dass ein Antheil derselben zermalmt und das lösliche innere Amidin vom Wasser aufgenommen wird, wogegen die sehr feinen Trümmer des Pflanzenskelets der beim Abschlemmen niederfallenden Stärke folgen und sehr schwer von derselben zu sondern sind.

Die Trennung auf *chemischem* Wege ist ebenfalls unzuverlässig. Nur zwei Agentien stehen hier zu Gebote; es ist

die *Schwefelsäure* und die *Diastase.* Durch beide wird die Stärke als Dextrin oder Zucker, oder durch die Differenz bestimmbar; allein beide können auch auf die Faser wirken. Von der Schwefelsäure ist diess erwiesen, von der Diastase ist es möglich, wofern eine sogenannte *stärkeartige* Faser das Skelet bildet.

Gleichwohl habe ich mich des letzteren Reagens, also der Diastase, bedient, um für *technische* Zwecke eine anderweitige Bestimmung des Stärkegehalts der Kartoffeln zu verificiren. Denn wenn auch die Diastase auf den Faserstoff der Kartoffeln wirken sollte, so würde diese Wirkung doch nur sehr langsam erfolgen, sie dürfte also gleich Null zu setzen sein, wenn man der Einwirkung der Diastase nur so viel Zeit lässt, um die Stärke in *Dextringummi* zu verwandeln.

Eine leichte Bestimmung des Stärkegehalts der Kartoffeln ist für die Technik von jeher eine sehr wünschenswerthe Sache gewesen; denn gerade die Stärke ist es, welche den Kartoffeln in allen Beziehungen ihren Werth giebt. Nun aber gehört, wie wir gesehen haben, eine directe Ausscheidung der Stärke, Behufs ihrer Bestimmung, nicht allein zu den unerlässlichsten Mitteln, sie gehört vielmehr auch zu den umständlichsten Operationen, wenn Zeit und Gelegenheit, wie diess im technischen und mercantilischen Verkehr meistentheils der Fall ist, dazu fehlen. Dieselbe Beschwerlichkeit tritt sogar der blossen Bestimmung der trocknen Substanz und vielleicht in noch höherem Grade entgegen, selbst wenn man sich mit der Ausmittelung dieser begnügen und von hier aus auf den Stärkegehalt schliessen oder denselben berechnen wollte.

Aus diesen Ursachen wird denn eine anderweitige Ausmittelung jedenfalls nothwendig; für diese aber scheint nichts passender als die Bestimmung des *specifischen Gewichts,* indem sich aus diesem der Stärkegehalt, wenn auch nicht mit analytischer, doch für die Gewerbe hinreichender Genauigkeit muss berechnen lassen.

Bereits im XII. B. S. 190 dieses Journals ist von Berg diess Princip auf die Ermittelung des Stärkegehalts der Kartoffeln in Anwendung gebracht worden; allein das specifische Gewicht der Kartoffeln entsteht nicht so einfach, wie Herr Berg es annimmt, aus den specifischen Gewichten der Haupt-

estandtheile derselben, nämlich des Wassers und der Stärke, ondern auch die übrigen Bestandtheile concurriren mit ihren pecifischen Gewichten wesentlich hierbei. Von diesen ist es amentlich die in dem Saft oder dem Wasser enthaltene atmo- phärische Luft, welche das specifische Gewicht der Kartoffeln uf eine Weise ändert, dass ein aus obigen Principien abgelei- ter Calcül ganz unanwendbar wird.

Schon Herr Berg war zur Annahme verschiedener *prak- ischer* Coefficienten genöthigt; ich erhielt indessen mit Hülfe erselben stets Resultate, welche sich dem wirklichen Stärke- gehalte immer nur sehr entfernt näherten und denselben jedes- nal *viel zu hoch* angaben.

Ich unterzog deshalb eine Anzahl Kartoffeln verschiedener Arten, welche also auch eine grössere Verschiedenheit in ihrem specifischen Gewicht zeigten, einer nähern Untersuchung und bediente mich hierbei zur Ermittelung des Stärkegehalts der *Diastase*. Die Kartoffeln wurden zu diesem Zweck nach Be- stimmung des absoluten und specifischen Gewichts einzeln ge- kocht, wobei, ohne dass sie aufplatzten, eine Gewichtszunahme von 0,6 bis 0,7 p.C. stattfand. Sie wurden darauf von den Schalen befreit, welche, in warmem destillirtem Wasser ausge- waschen, nach dem Trocknen bei 80° nicht mehr betrugen als 0,045 bis 0,055 p.C., wobei ich indess erwähnen muss, dass das Gewicht der in Untersuchung genommenen Kartoffeln zwi- schen 3½ bis 4 Loth betrug. Das Mark der entschälten Kar- toffeln wurde hierauf in einer erwärmten Reibschale sorgfältig zerkleinert und mit dem, von dem Auswaschen der Schalen herrührenden warmen Wasser verdünnt, darauf aber bei 54° R. mit einer vom Pflanzeneiweiss möglichst befreiten Auflösung von Diastase nach und nach so lange versetzt, bis durch Jod keine Spur von unzersetzter Stärke mehr zu entdecken war. Ge- wöhnlich war die Zersetzung nach einer Viertelstunde beendigt, was sich im letzten Stadium derselben leicht erkennen lässt, wenn man einen Tropfen der Kartoffelmasse auf einer Glas- scheibe mit Jodtinctur in Berührung bringt und die Masse dar- auf durch eine Loupe betrachtet. Man sieht hier sehr deutlich jedes einzelne aufgequollene Stärkekörnchen und erkennt genau den Grad seiner Zersetzung an dem Tone der Farbe.

Die zersetzte Kartoffelmasse, welche durch die sehr volu-

minösen Trümmer des Pflanzenskelets immer etwas [illegible] bleibt, obschon die Diastase sehr verdünnend wirkt, wurde [illegible] mit noch mehr Wasser versetzt und darauf, bei möglichster Warmerhaltung, filtrirt. Die Filtration erfolgt nicht schnell, gleichwohl geht sie gut von statten, so dass nach Verlauf von 12 Stunden die Pflanzenfaser das Filter als ein dicker, körniger Brei anfüllt.

Nachdem dieser Rückstand während mehrerer Tage mit sehr vielem kalten Wasser ausgewaschen worden war, wog derselbe nach dem Trocknen bei sieben untersuchten Kartoffeln

A = 4,1 p. C.
B = 4,0 -
C = 3,9 -
D = 3,8 -
E = 3,7 -
F = 3,7 -
G = 3,5 -

Die Rückstände waren durchscheinend, hornartig, sehr hart, von bräunlich-grüner Farbe und sehr geringem Volumen; sie bestanden aus der Faser und dem Pflanzeneiweiss der Kartoffeln.

Die erhaltenen Flüssigkeiten, in denen das erzeugte Dextringummi mit den übrigen auflöslichen Bestandtheilen der Kartoffeln, also Gummi, Salz, Zucker u. s. w., so wie mit der hinzugefügten Diastase vereinigt waren, hatten einen würzeartigen, dabei nur schwachen Kartoffelgeruch. Zur Trockne gebracht, gaben sie eine dem Dextringummi aus reiner Stärke ganz ähnliche Masse, und ihre Gewichte betrugen, correspondirend mit der bei den Rückständen gebrauchten Reihefolge:

A = 27,8 p. C.
B = 26,0 -
C = 25,3 -
D = 25,06 -
E = 23,5 -
F = 23,3 -
G = 21,6 -

Diese Procente der auflöslichen Substanzen, zu denen der unauflöslichen Faser und des mit derselben coagulirten Eiweiss hinzugerechnet, geben den Gesammtgehalt der trocknen Substanz

n Kartoffeln, wozu noch die geringe Menge der Schalen zu
en ist.

Sonach enthielten also die untersuchten Kartoffeln an trock-
Substanz:

A = 31,95
B = 30,05
C = 29,25
D = 28,91
E = 27,25
F = 27,05
G = 25,15.

Zur Vergleichung dieses zusammengestellten Trockenge-
mit dem direct gefundenen, wurde von jeder der in Un-
chung genommenen Arten ein zweites Exemplar in mög-
gleicher Grösse auf sein specifisches Gewicht bestimmt.
war gewöhnlich dem Gewicht der entsprechenden, zuerst
suchten Kartoffel gleich, oder wich höchstens in der fünf-
Stelle ab. Nach diesem wurde jede Kartoffel in möglichst
e Würfel geschnitten und anfangs langsam, zuletzt bei
. getrocknet. Die Resultate waren folgende:

A = 31,1 p. C.
B = 29,8 -
C = 28,7 -
D = 28,6 -
E = 26,4 -
F = 26,2 -
G = 24,2 -

Die mangelnde Uebereinstimmung in beiden Trockengehal-
nd namentlich der Ueberschuss desjenigen, der durch Auf-
der Kartoffeln vermittelst Diastase gewonnen worden ist,
da eine Bindung von Wasser nicht stattfindet, jedenfalls
n Grund in der Schwierigkeit des Trocknens der aufge-
Stärke. Denn wenn auch die hinzugefügte Diastase etwas
ere Zahlen geben musste, so ist der Unterschied, wie ge-
er im Ganzen auch sein mag, doch zu bedeutend, als dass
ihn auf die hinzugekommene Diastase schieben könnte.
der genannten Ursache ist denn also das letzte aus der
telbaren Trocknung hervorgegangene Resultat als das rich-
anzunehmen.

Wie viel hiervon der Stärke und wie viel den andern festen Bestandtheilen der Kartoffeln zukomme, fand ich durch genaue Extraction der auflöslichen Bestandtheile und Abscheidung des Pflanzeneiweiss bei drei parallelen Versuchen mit den Kartoffelsorten A, B und C in folgenden Zahlen:

An Gummi, Salzen, Zucker, Extractivstoff u. s. w. enthielt

A = 3,03 p. C,
B = 3,34 -
C = 3,72 -

An coagulirtem Eiweiss enthielt

A = 0,86
B = 0,74
C = 0,55.

Aus diesen Zahlen geht hervor, dass diejenigen Kartoffeln, welche eine grössere Menge fester Bestandtheile überhaupt enthalten, unter diesen eine geringere Menge auflöslicher Substanzen besitzen, als solche Kartoffeln, deren Gehalt an trockner Masse überhaupt geringer ist. Der relative *Eiweissgehalt* steht indess wieder mit der Quantität der trocknen Masse in *geradem* Verhältniss. Als Mittelzahl für die auflöslichen Bestandtheile ergiebt sich an diesen 3,36 p.C., für Eiweiss aber 0,71.

Nach diesen Ergebnissen berechnet sich also der Stärkegehalt der untersuchten Kartoffeln folgendermaassen:

A = 27,0
B = 25,7
C = 24,6
D = 24,5
E = 22,3
F = 22,1
G = 20,1.

Die Arten der genannten Kartoffeln waren folgende: A waren rothe Kartoffeln, und zwar mit blassrother Schale; B rothe mit dunklerer Schale; C blaue mit blauer Schale und weissem Fleisch. D, E, F, G sämmtlich weisse, und G namentlich eine sogenannte Nieren-Kartoffel. Die specifischen Gewichte betrugen bei

A = 1,123
B = 1,119
C = 1,114

D = 1,110
E = 1,108
F = 1,106
G = 1,102.

Aus diesen specifischen Gewichten und den gefundenen ocentgehalten an trockner Substanz oder den entsprechenden ärkegehalten, lässt sich nun durch einen empirischen Calcül für len Fall eine Zahl finden, welche als Multiplicator der speci-chen Gewichte den jedesmaligen Procentgehalt an trockner ıbstanz überhaupt, oder den Procentgehalt der Stärke angiebt. ir letztere würden, wenn $x = \frac{s}{p}$ ist, die Zahlen folgende sein:

$$\text{bei } A = \frac{27}{1,123} = 24,2$$

B	= 22,9
C	= 22,0
D	= 22,0
E	= 20,1
F	= 19,9
G	= 18,2.

Werden diese Factoren aus ihren Decimalen, oder wenn ›se zu klein sind, durch Hinweglassung derselben zu Ganzen gänzt, so reduciren sie sich auf 5, ohne dass die Genauigkeit ›rklich darunter leidet, und jeder Factor gilt nun, wie hier-s hervorgeht, für eine *gewisse Reihe* specifischer Gewichte.

Ich habe hierauf die untenstehende Tabelle gegründet, ›lche in ihren fünf Columnen die Ganzen aller der specifi-hen Gewichte enthält, die, mit dem darüberstehenden Factor ıltiplicirt, den Stärkegehalt der auf ihr specifisches Gewicht prüften Kartoffel angiebt.

24	23	22	20	18
1,129	1,119	1,114	1,109	1,104
1,120	1,115	1,110	1,105	1,083.

Wollte man nun die trockne Substanz der Kartoffeln über-upt berechnen, so würden die, hinsichtlich der Decimalen, f gleiche Weise behandelten Factoren für die entsprechenden ecifischen Gewichte folgende sein: 28 — 27 — 26 — 24 22. Ob noch ein sechster Factor erforderlich wird, weiss ı nicht, wenigstens ist mir bis jetzt keine Kartoffel vorge-

29*

kommen, welche ein geringeres spec. Gew. gehabt hätte als 1,083; doch muss ich bevorworten, dass sämmtliche Versuche in diesem Frühjahr, also mit alten Kartoffeln angestellt worden sind, dass aber auch die diessjährigen, namentlich die frühen Nierenkartoffeln, ein spec. Gew. über 1,09 haben. Ein grösseres spec. Gew. als 1,129 dürfte noch weniger vorkommen.

Sehr leicht lässt sich also auf diese Weise der Stärkegehalt der Kartoffeln finden, denn wenn die vorgedachte Berechnung den Gehalt auch nicht mit absoluter Genauigkeit angiebt, so beträgt der Unterschied doch nie 1 p.C. Um hierüber noch sicherer zu sein, habe ich die berechneten Procentgehalte an trockner Masse überhaupt, bei noch mehreren Kartoffeln durch wirkliche Trocknung bestimmt und dabei gleichzeitig die erfahrungsmässige Thatsache, nach welcher Kartoffeln von einer und derselben Art, aber verschiedener Grösse, von verschiedenem Stärkegehalt sein sollen, bestätigt gefunden.

So sollte eine rothe Kartoffel von 1768 Gr. und 1,122 spec. Gew. nach der Berechnung einen Trockengehalt zeigen von 31,3 p.C.; sie gab aber nach wirklichem Trocknen nur 31,0. Eine Kartoffel derselben Art von 551 Gr. und 1,123 spec. Gew. sollte an trockner Masse enthalten 31,4, sie hatte aber nur 31,09. Eine dritte Kartoffel derselben Art von 198,5 Gr. und 1,108 spec. Gew. sollte an trockner Masse enthalten 26,5; sie enthielt 26,4.

Wie nahe die berechneten Procentgehalte den wirklichen liegen, ergiebt sich aus diesen Beispielen. Eben so deutlich tritt aber auch die Verschiedenheit der Trockengehalte verschieden grosser Kartoffeln einer und derselben Art hervor. Es enthalten demnach Kartoffeln über 7 Loth weniger trockne Substanz als Kartoffeln zwischen 2 und 3 Loth, noch weniger aber solche, deren Gewicht unter einem Loth bleibt, und hier beträgt der Unterschied beinahe 5 p.C. In gleicher Weise verhalten sich die sogenannten pockigen Kartoffeln gegen gesunde; doch ist der Unterschied des Trockengehalts beider nicht so gross als zwischen mittleren und ganz kleinen Kartoffeln.

Zum Schlusse will ich noch die Ergebnisse zweier auf ihren Trockengehalt untersuchter Kartoffeln erwähnen, von denen die erste eine vielgepriesene neuere Art, die andere aber eine Kartoffel diessjähriger Ernte war. Die erstere war eine Ro-

n'sche Kartoffel von 10$\frac{4}{8}$ Loth, auf Höhenboden gewachsen, andere eine Nierenkartoffel von 3 Loth, gleichfalls von der he. Die Rohan'sche Kartoffel besass ein spec. Gew. von 083, sie sollte also nach der Berechnung an trockner Substanz thalten 23,8 p.C. Sie enthielt nach wirklicher Trocknung ,8. Das spec. Gew. der Nierenkartoffel betrug 1,097, ihr ockengehalt sollte also sein 24,1, er war aber 24,9. Diese artoffel giebt also von allen vorstehend untersuchten den grössn Unterschied zwischen dem berechneten und dem wirklichen rockengehalt, doch beträgt derselbe noch immer kein volles p.C.

LIX.

Ueber das Anilin, ein neues Zersetzungsproduct des Indigo.

Von

J. FRITSCHE.

(Bull. scient. de Petersb. VII. No. 12.)

Wenn man in eine heisse, höchst concentrirte Lösung von etzkali oder Aetznatron gepulverten Indigo einträgt, so wird e blaue Farbe desselben augenblicklich zerstört und man erlt eine Salzmasse von braunrother Farbe; diese enthält nun ne eigenthümliche Säure, mit dem Kali verbunden, deren Unrsuchung ich mir für eine spätere Arbeit vorbehalte, während h hier nur einen Körper beschreiben will, der ein weiteres ersetzungsproduct dieser Säure zu sein scheint. Erhitzt man imlich jene braune Salzmasse, bei deren Bildung keine flüchgen Producte sich entwickeln, in einer Retorte noch weiter, erhält man unter starkem Aufblähen der Masse bald einen ichtigen Körper, der sich im Halse der Retorte zu einem artigen Körper verdichtet und zugleich mit ammoniakhaltigem Vasser überdestillirt. Diese ölartige Flüssigkeit besitzt eine raune Farbe, giebt aber beim Umdestilliren, wobei ein brauner arziger Körper zurückbleibt, ein farbloses Product, dessen Ienge 18 — 20$\frac{0}{0}$ vom angewandten Indigo beträgt und welhes den Gegenstand dieser Abhandlung ausmacht; ich beeichne es mit dem Namen *Anilin*.

Das *Anilin* ist eine Basis, welche mit den Säuren leicht

und schön krystallisirende Salze liefert; es zeichnet sich dadurch aus, dass es keinen Sauerstoff enthält. In seinem reinsten Zustande bildet das Anilin eine farblose Flüssigkeit von 1,028 spec. Gew., welche das Licht stark bricht und einen starken aromatischen, aber unangenehmen Geruch hat; in Wasser ist es nur wenig löslich, mit Alkohol und Aether aber in allen Verhältnissen mischbar. Dem Einflusse der atmosphärischen Luft ausgesetzt, nimmt das *Anilin* bald eine gelbe Farbe an, welche mit der Zeit in eine braune übergeht, wobei derselbe harzige Körper gebildet wird, durch welchen man es bei der Darstellung verunreinigt erhält; man muss es daher vor der atmosphärischen Luft geschützt aufbewahren und auch bei der Destillation ihre Einwirkung durch rasches Destilliren zu vermindern suchen. Das *Anilin* kann ein wenig Wasser auflösen, von dem man es durch Destillation befreien kann, wenn man, nachdem ungefähr ein Drittel übergegangen ist, die Vorlage durch eine neue ersetzt, in welche nun wasserfreies *Anilin* überdestillirt. Es siedet bei + 228° C.

Das *Anilin* löst bei der Siedehitze Schwefel in grosser Menge auf und setzt denselben beim Erkalten wieder in Krystallen ab. Jod wird davon in grosser Menge unter starker Wärmeentwickelung aufgelöst und diese Auflösung erstarrt zu einer krystallinischen Salzmasse, mit deren Untersuchung ich beschäftigt bin. Salpetersäure verwandelt das *Anilin* unter gewissen Umständen in einen blauen oder grünen Körper, welcher jedoch kein Indigo zu sein scheint; ich erhielt diesen farbigen Körper bis jetzt nur vorübergehend und in kleiner Menge, weil er von der Salpetersäure bald weitere Zersetzungen erleidet, und es ist mir noch nicht gelungen, seine Bildung stets willkührlich hervorzurufen. Chromsäure bringt in den Auflösungen der Anilinsalze einen Niederschlag hervor, welcher ebenfalls bald eine dunkelgrüne, bald eine schwarzblaue Farbe besitzt, und die Chromsäure ist, da dieser Niederschlag jederzeit und sogar in ziemlich verdünnten Auflösungen erscheint, ein gutes Reagens für das *Anilin*; der Niederschlag hinterlässt jedoch, selbst aus sauren Auflösungen erhalten, nach dem Verbrennen eine bedeutende Menge Chromoxyd. Uebermangansaures Kali und Anilinsalze zersetzen sich gegenseitig unter Abscheidung eines braunen Manganoxyds; alle diese angeführten

Zersetzungen habe ich aber noch nicht genauer studiren können und werde daher erst in einer späteren Abhandlung darauf zurückkommen.

Die Analyse des *Anilins* gab mir folgende Resultate:

I. 0,541 Gr. Anilin gaben 1,531 C̈ und 0,367 Ḣ.

II. 0,333 Gr. Anilin gaben 0,940 Kohlensäure und 0,228 Wasser.

III. 0,466 Gr. Anilin gaben 1,320 Kohlensäure und 0,314 Wasser.

Zur Analyse I. wurde *Anilin* verwendet, welches durch blosse Destillation gereinigt worden war; zu II. war dasselbe über Natrium destillirt, und zu III. war das Anilin aus dem salpetersauren Salze durch Kali ausgeschieden und dann ebenfalls über Natrium destillirt worden.

Der Stickstoff wurde seiner ganzen Masse nach durch Verbrennung von Kupferoxyd in einem Strome von reiner Kohlensäure gasförmig bestimmt, und es gaben

I. 0,285 Gr. Anilin 33 CCN.

II. 0,303 Gr. Anilin 35,8 CCN.

Es war dabei keine Spur von Stickstoffoxydgas gebildet worden.

Die gefundenen Zahlen entsprechen in Procenten:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	78,25	78,05	78,32
Wasserstoff	7,54	7,60	7,48
Stickstoff	14,68	14,98	
	100,47	100,63.	

Daraus ergiebt sich aber, im Einklange mit den gleich anzuführenden Untersuchungen des oxalsauren und chlorwasserstoffsauren Anilin die Formel $C_{12}N_2H_{14}$, deren berechnete Zahlen mit dem Mittel der gefundenen hinreichend übereinstimmen:

	Gef.	Ber.
Kohlenstoff	78,21	77,63
Wasserstoff	7,54	7,40
Stickstoff	14,83	14,97
	100,58	100,00.

Das Atomgew. des *Anilins* ist 1181,616.

Anilinsalze.

Das Anilin verbindet sich mit Sauerstoffsäuren unter gleichzeitiger Aufnahme eines Atoms Wasser, mit den Wasserstoffsäuren hingegen bildet es wasserfreie Salze und verhält sich in dieser Beziehung dem Ammoniak analog, von welchem es aus seinen Verbindungen ausgeschieden wird. Ich habe bis jetzt krystallisirte Verbindungen desselben mit Schwefelsäure, Phosphorsäure, Salpetersäure, Oxalsäure, Weinsäure und Chlorwasserstoffsäure dargestellt, welche ich später ausführlicher zu beschreiben gedenke, während ich jetzt nur die für die Kenntniss der Zusammensetzung des Anilins nöthigen Untersuchungen anführen will.

Oxalsaures Anilin. Man erhält es, wenn man weingeistige Lösungen von Anilin und Oxalsäure zusammenmischt, als ein weisses Pulver, welches man mit Weingeist auswäscht und dann in heissem Wasser löst, aus welchem es nach dem Erkalten in schönen, mehrere Linien langen Krystallen anschiesst. Bei der Analyse derselben erhielt ich:

I. von 0,395 Gr. 0,883 Kohlensäure und 0,204 Wasser,
II. von 0,364 — 0,810 — — 0,190 —

Es gaben ferner 0,360 Gr. oxalsaures Anilin 29 CCN bei 0° und 0,76 Met. B. St. Diess beträgt in Procenten:

	I.	II.
Kohlenstoff	61,81	61,53
Wasserstoff	5,74	5,80
Stickstoff	10,21.	

Nach der Formel $C_{12}N_2H_{14}, C_2O_3 + H_2O$ soll es aber enthalten:

Kohlenstoff	61,25
Wasserstoff	5,71
Stickstoff	10,14
Sauerstoff	22,90
	100,00

Zahlen, welche mit denen der Analyse so genau als möglich übereinstimmen. — Bei der Untersuchung dieses Salzes auf seinen Gehalt an Oxalsäure durch Fällen mit Chlorcalcium und Bestimmung der oxalsauren Kalkerde nach ihrer Verwandlung in reine Kalkerde, erhielt ich:

I. von 0,201 Gr. bei + 100° getrockneten Salzes 0,041
e Kalkerde,

II. von 0,731 Gr. desselben Salzes 0,152 Gr. reine Kalkerde,
che in beiden Fällen beim Auflösen keine Spur von Koh-
säure zu erkennen gab. Diese Mengen entsprechen, die er-
:en 25,87 p. C., die letzteren 26,10 p. C. Oxalsäure. Nach
ger Formel soll das Salz enthalten 67,64 Anilin, 25,92 Oxal-
ıre und 6,44 Wasser.

Chlorwasserstoffsaures Anilin. Man erhält es durch un-
telbares Zusammenbringen von Anilin mit Chlorwasserstoff-
ıre und Umkrystallisiren des in Wasser leicht löslichen Salzes.

0,632 Gr. des bei 100° getrockneten Salzes lieferten bei
r Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd 0,344 Wasser,
elche 6,05 p.C. Wasserstoff entsprechen. Nach der Formel
$_{2}N_{2}H_{14}$ + ClH soll es aber 6,09 Wasserstoff enthalten;
stimmen also Formel und Analyse überein.

Es gaben ferner 0,672 Gr. chlorwasserstoffsaures Anilin
741 Chlorsilber, welche 0,187 Gr. oder 27,97 Chlorwasser-
offsäure entsprechen; und auch dieses Resultat bestätigt also
e Richtigkeit der Formel, nach welcher das Salz aus 72,19
nilin und 27,81 Chlorwasserstoffsäure besteht.

Nachschrift, von Erdmann.

Die Metamorphosen des Indigo's unter dem Einflusse zer-
tzender Reagentien bieten ein so weites Feld für die Unter-
ıchung dar, dass es nur erfreulich sein kann, dasselbe von
ehreren Seiten her bearbeitet zu sehen. Dabei aber drängt
ch der Wunsch auf, dass die Bearbeitung mit einer gewissen
lanmässigkeit betrieben werden und dass man sich nicht darauf
eschränken möchte, den Indigo einer zersetzenden Einwirkung
ı unterwerfen und nun irgend eines der entstehenden Pro-
ıcte, das eben recht ausgezeichnete Eigenschaften besitzt, her-
ıszugreifen, um es zu verbrennen und eine Formel aus dem
esultate zu berechnen. Es ist freilich leichter, auf diese Weise
ie Wissenschaft mit einer Anzahl neuer Stoffe, Namen und
iffern zu bereichern, als dieselbe durch die Erklärung einer
omplicirten Zersetzung, die Verfolgung des Zusammenhanges
wischen den Producten und die Nachweisung der Bedingun-

gen ihrer Entstehung einen Schritt weiter zu bringen; aber auch der kleinste Schritt dieser Art hat gewiss einen viel höheren Werth, als die Anhäufung isolirt stehender Thatsachen, deren blosse Auffindung bei dem gegenwärtigen Zustande der organischen Chemie noch ein ziemlich leicht zu erwerbendes Verdienst ist. Man braucht nur einige Dutzend Droguen von Aloë bis Zittwer mit Chlor oder Salpetersäure zu behandeln und es wird an neuen, bald krystallisirbaren, bald ölartigen Producten gewiss nicht fehlen. Was aber wird durch die Entdeckung solcher aus einem chaotischen Gemenge hervorgehenden Producte der Wissenschaft genützt werden? Man hat rohen Indigo mit Salpetersäure destillirt und einen neuen Körper erhalten; ob dieser aber aus dem Indigblau, aus dem Indigbraun, aus dem Indigleim oder aus dem Indigroth, oder endlich aus allen zugleich entstanden war, das liess man dahingestellt sein. Durch Behandlung von rohem Indigo mit Kali wird eine braune Masse erhalten, die bei der trocknen Destillation unter anderen Producten auch eine Verbindung liefert, welche man Anilin nennt. Aus welchem Bestandtheile des Indigo's entsteht dieselbe? Ist das Kali zu ihrer Entstehung wesentlich, oder kann sie aus der braunen Masse auch nach Entfernung des Kali's oder sogar ohne Mitwirkung von Kali aus dem Indigo erhalten werden? Diese und andere Fragen, welche sich aufdrängen müssen, bleiben unentschieden. Indessen lässt sich die letzte derselben mit ziemlicher Sicherheit beantworten. Höchst wahrscheinlich ist nämlich das Anilin kein anderer Körper, als das von Unverdorben bereits vor 14 Jahren beschriebene *Krystallin*, das man nach Unverdorben's Versuchen bei der trocknen Destillation des rohen Indigo's erhält und das, wie es scheint, nicht aus dem Indigblau, sondern einem der Nebenbestandtheile des rohen Indigo's entsteht. Unverdorben's Beschreibung des Krystallins ist nicht vollständig; indessen die Uebereinstimmung zwischen den von ihm angegebenen Eigenschaften des Krystallins und denen des Anilins ist jedenfalls so gross, dass Hr. Fritsche, wenn eine Verschiedenheit stattfindet, die Verpflichtung gehabt haben würde, dieselbe durch bestimmte Versuche nachzuweisen. Zur Vergleichung diene folgende Zusammenstellung:

Krystallin *).	*Anilin.*
Entstehung: Durch trockne Destillation des rohen Indigo's.	Entstehung: Durch trockne Destillation des mit Kali erhitzten rohen Indigo's.
Eigenschaften: Flüssiges, farbloses Alkali.	Eigenschaften: Flüssige, farblose Basis.
Mit Wasser leicht zu verflüchtigen.	Destillirt zugleich mit Wasser über.
Schwerer als Wasser.	Spec. Gew. 1,028.
In Wasser weniger löslich als Odorin, d. i. schwerlöslich.	In Wasser nur wenig löslich.
Es riecht stark und ähnlich dem frischen Honig.	Es besitzt einen starken aromatischen, aber unangenehmen Geruch.
Es verbindet sich mit Säuren und giebt mit ihnen krystallisirbare Salze.	Das Anilin giebt mit den Säuren leicht und schön krystallisirbare Salze.
An der Luft bildet es einen rothen, in Wasser mit gelber Farbe löslichen Körper.	Dem Einflusse der Luft ausgesetzt, nimmt es erst eine gelbe, dann eine braune Farbe an.

Es wäre sehr übel, wenn der unlöbliche Gebrauch, bei Anstellung von Untersuchungen auf die Arbeiten der Vorgänger gar keine Rücksicht zu nehmen, sich weiter als schon geschehen verbreiten sollte. Noch ist die Literatur der Chemie nicht so unübersehbar, dass nicht einige Kenntniss derselben von jedem Chemiker gefordert werden könnte.

LX.

Ueber einige scheereritähnliche Verbindungen.

Von

FORCHHAMMER.

(Aus der *Oversigt over det kongelige Danske Videnskabernes Selskabs Forhandlinger og dets Medlemmers Arbeider; Aaret 1839.*)

Die Fichten in unseren sumpfigen Gegenden haben schon früher die Aufmerksamkeit der dänischen Gesellschaft der Wis-

*) S. Poggend. Ann. Bd. VIII. 398.

senschaften auf sich gezogen und sind Gegenstände einer Preis-frage gewesen, für deren Beantwortung Hr. Cand. Steenstrup den Preis gewann. Durch die Untersuchungen, welche dieser junge Naturforscher in dieser Hinsicht in den Sümpfen bei Holtegaard angestellt hat, fand er eine Substanz, welche schon früher durch dänische Gelehrte beobachtet wurde und von welcher sich Proben von demselben Fundorte in der Mineralien-sammlung der Universität fanden, wahrscheinlich von dem hoch-verdienten Mitgliede der Gesellschaft, Hrn. Prof. Schumacher, eingesendet. Prof. Forchhammer hielt diese Substanz für Scheererit, ein ähnliches Harz, welches in dem fossilen Holze in einem torfartigen Braunkohlenlager bei Uznach in der Schweiz gefunden wird; aber durch die chemische Untersuchung ergab sich, dass 2 Substanzen in unseren fossilen Fichtenstämmen aus-geschieden vorkommen und dass keine von ihnen mit dem Scheererit nach der Analyse von Kraus übereinstimmt.

Tekoretin nennt der Verfasser die eine dieser 2 Substanzen, welche in grossen *hemiprismatischen* Krystallen krystallisirt, bei 45° C. schmilzt und ungefähr beim Kochpuncte des Quecksilbers siedet. Sie ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether und schwer löslich in Alkohol, selbst wenn derselbe bis zum Kochen erhitzt wird. Bei 5° C. löst Alkohol von 88 Tr. nur 0,23 davon auf, also etwa $\frac{1}{400}$. Die Formel des Tekoretins ist $C_5 H_9$ und es besteht aus 87,19 Kohlenstoff und 12,81 Wasserstoff. Das Phylloretin ist gleichfalls ungefärbt und krystallisirt in glimmerartigen Blättern, deren Krystallsystem sich nicht bestimmen lässt. Sein Schmelzpunct ist bei 86—87° C., sein Kochpunct ungefähr der des Quecksilbers. Es ist etwas leichter in Alkohol löslich als Tekoretin.

Die Zusammensetzung des Phylloretins ist:

				Nach den Formeln		
	Versuch I.	Vers. II.		$C_{20}H_{24}$	$C_{20}H_{25}$	$C_{20}H_{26}$
C	90,22	90,12	90,70	91,08	90,74	90,41
H	9,22	9,26	9,30	8,92	9,26	9,59
Verlust	0,56	0,62.				

Die Zusammensetzung des Phylloretins ist also wahrscheinlich:

$$C_{20} H_{25} = C_4 H_5.$$

Diese beiden Substanzen finden sich in den Intercellular

gen des Baumes vereinigt, zwischen Holz und Rinde, kurz agt überall, wo im Baume eine Höhlung gewesen ist, in lcher sie sich haben ansammeln können. Sie bilden wirke kleine Gangausfüllungen, und da sie sich nicht mit dem htigen Boloretin und Xyloretin vereinigt finden, ist es im hsten Grade wahrscheinlich, dass sie sublimirt sind; sie sind aus Terpentinöl $= C_{20}H_{32}$ durch eine andere Vertheilung Bestandtheile gebildet.

$$< \left\{\begin{matrix} C_{20} \\ H_{32} \end{matrix}\right. = \left\{\begin{matrix} C_{220} \\ H_{352} \end{matrix}\right. \begin{matrix} \left.\begin{matrix} C_{80} \\ H_{100} \end{matrix}\right\} = 4 \times C_{20}H_{25} \text{ Phylloretin} \\ \left.\begin{matrix} C_{140} \\ H_{352} \end{matrix}\right\} = 7 \times C_{20}H_{36} \text{ Tekoretin.} \end{matrix}$$

Tekoretin ist ein Terpentinöl-Hydrür.

Keine dieser beiden Substanzen geht chemische Verbingen ein, aus welchen ihre Atomenzahl bestimmt werden nte. Sie nehmen beide Chlor auf und geben dabei Wastoff ab. Das Tekoretin giebt auf diese Weise 2 Verbindun-, welche zu trennen, so dass ihre Zusammensetzung mit auigkeit angegeben werden könnte, dem Verf. bis jetzt nicht lückt ist. Die eine ist vielleicht $C_4\ H_3\ Cl$, die andere $H_{16}\ Cl_2$. Die Verbindungen des Phylloretins hat der Verf. nicht untersucht.

Wenn man das fossile Fichtenholz mit Weingeist extrahirt die Lösung eindampft, so erhält man eine braune Flüssig-, welche, nachdem der Alkohol abdestillirt ist, nur in Aether lweise gelöst werden kann. Die braune ätherische Flüssigsetzt bei langsamer Verdampfung eine Menge Krystalle ab, che durch mehrmaliges Umkrystallisiren vollkommen weiss ilten werden können. Der Verf. nennt diesen Stoff Xylo-. Die Krystalle desselben scheinen dem prismatischen Sy- anzugehören. Es ist löslich in Alkohol und Aether, aber t in Wasser. Es schmilzt bei 165° C.

Seine Zusammensetzung, wenn es bei 100° getrocknet d, ist:

				At.	Ber.
C	79,09	78,57	78,94	40	78,76
H	10,93	10,81		68	10,92
O	9,98	10,62		4	10,32.

Xyloretin-Silberoxyd, bei 100° getrocknet, besteht aus:

[illegible] H_{38} O_4. und es unter-
[illegible] Rose's Analyse, durch
[illegible]

[illegible] mit Kalium geschmol-
[illegible] sich eine Verbindung
[illegible] Substanz. Wenn man Xylore-
[illegible] getrocknet wurde, so
[illegible] fängt sich zu bräu-
[illegible] Xyloretins ist des-
[illegible] um seine Verschiedenheit von
[illegible] 1 At. Sauerstoff weni-
[illegible] Sauerstoff mehr enthält.

[illegible] Jütland findet sich eine Torf-
[illegible] nennt: es ist diess gleich-
[illegible] welche sich durch ihre
[illegible] und von den Einwohnern
[illegible] die Kennelkohle in Eng-
[illegible] mit starkem Alkohol auskocht
[illegible], so scheidet sich bei der
[illegible] welches durch wiederholte
[illegible]. Es krystallisirt nicht, son-
[illegible] aus der erkaltenden Flüssigkeit
[illegible] Behandlung des fossilen Fich-
[illegible] erhalten, und man findet es
[illegible] erdige Substanz in hoh-
[illegible] Diese Verhältnisse, in Vereini-
[illegible] machten es sehr wahrschein-
[illegible] Jütland auch von fossilen Fich-
[illegible] müssten es die Fichtenna-
[illegible], den der Verf. wegen
[illegible] genannt hat. Hr. Steens-
[illegible] Verf. den Lyseklyn mit dem
[illegible] dass er die Zellen der Fichten-
[illegible] schon in den frischen

Iadeln gebildet, und der Verf. glaubt beobachtet zu haben, dass eine Menge gegen den Winter zunimmt; im Frühjahr fand er nehr als im Sommer und die grösste Menge erhielt er aus Tanenzweigen, welche zur Weihnachtszeit abgehauen waren. Das Boloretin von frischen Tannennadeln schmolz bei 75° und das us abgefallenen Nadeln bei 76½°; Boloretin aus dem Lyseklyn chmolz dagegen erst bei 79,4° C.

Die Analyse des Boloretins von frischen Tannennadeln ergab:

		At.	Ber.	
I	11,01	66	10,92	
C	81,59	40	81,12	wahrscheinl. Formel $C_{40}H_{64}O_2 + H_2O$.
)	7,40	3	7,96	

Das Boloretin des Lyseklyn scheint dieselbe Zusammensezung zu haben, doch behält sich der Verfasser vor, seine Anaysen hierüber bekannt zu machen, sobald er sie wiederholt hat, la es nicht geglückt ist, den Stoff hinlänglich rein zu erhalen. Die Zusammensetzung des Boloretins ist dieselbe wie die les Betulins nach Hess, mit welchem es auch alle Eigenchaften gemein hat, mit Ausnahme des Schmelzpunctes von 00°. Das Boloretin ist dadurch interessant, dass es eine Verindung ist, zu welcher die Holzarten leicht übergehen und velche den zerstörenden Einwirkungen am längsten widersteht. Der erdige Retinasphalt von der Wetterau ist Lyseklyn, der Retinasphalt von Bovey enthält eine Quantität eines ähnlichen Stoffes, welcher sich pulverförmig absetzt, wenn eine alkohoische Auflösung abgekühlt wird. Ein ähnlicher Stoff macht eien mehr oder weniger grossen Bestandtheil alles Bernsteins aus.

Bei der Behandlung des eingetrockneten alkoholischen Exracts des fossilen Fichtenholzes, aber besonders von dessen Rinde, durch Aether, bleibt eine braune, in Aether unlösliche Substanz zurück, die aber von Alkohol gelöst wird. Der Verf. annte sie Pyrrhoretin, bis er fand, dass es eine chemische Verbindung von Boloretin und der Humussäure des Torfes sei. Diese Verbindung wird zersetzt, wenn man sie in Weingeist von 90% auflöst und so viel Aether hinzusetzt, als die Flüsigkeit aufnimmt, ohne unklar zu werden, und darauf eine concentrirte Lösung von Ammoniak hinzusetzt. Hierdurch wird humussaures Ammoniak gefällt und Boloretin bleibt aufgelöst. Die Humussäure scheint in dieser Verbindung dieselbe zu sein, wie die

des Torfes. Der Verf. fand dafür die Formel $C_5H_5O_3 = C_{50}H_{50}O_{30}$, und für die Verbindung derselben mit Kupferoxyd $C_{50}H_{50}O_{30}Cu + H_4O_2$. Sie ist verschieden von **Malaguti's** Humussäure, deren Formel C_2H_2O ist, ferner von **Peligot's** Humussäure, welche $C_{27}H_{28}O_6$ zur Formel hat, und von einer vierten Art Humussäure, welche der Verf. durch die Einwirkung stark kochender Salpetersäure auf organische Substanzen erhalten hat. Die verschiedenen Arten von Humussäure scheinen dem Gerbstoffe auch darin ähnlich zu sein, dass sie leicht mit anderen organischen Stoffen Salzverbindungen eingehen, deren Natur nur mit Schwierigkeit entdeckt werden kann.

Aus verschiedenen Ursachen kann der Verf. noch keinen vollständigen Ueberblick über diese Arbeit geben. Es ist nämlich sehr schwierig, die verschiedenen Stoffe rein zu erhalten, und selbst wenn man sie von anderen Holzarten befreit hat, bilden sie leicht, und zwar unter Umständen, welche noch nicht vollständig erklärt sind, Alkoholate und Hydrate, durch welchen Umstand die Analysen sehr unsicher werden. Wenn z. B. Tekoretinkrystalle geschmolzen werden, bevor aller Weingeist verdampft ist, bindet es diesen so stark, dass nichts von demselben beim Kochpuncte des Wassers weggeht; aber wenn die Masse abgekühlt wird, entwickelt sich beim Beginn der Krystallisation ein sehr starker Alkoholgeruch.

LXI.

Literarische Nachweisungen.

Ann. d. Phys. u. Chem. v. Pogg. 1840. No. [illegible]

Entdeckung der arsenigen Säure in dem olivinähnlichen [illegible] *aus dem Meteoreisen von Atacama und Krasnojarsk. Von* [illegible] ***Rumler.***

Ueber den Antigorit, ein neues Mineral. Von E. ***Schweizer.***

Tabellarische Uebersicht der Gase und Dämpfe nach ihrer Zusammensetzung, Verdichtung und Dichtigkeit (Schluss). *Erläuterungen.*

Natrongehalt des Petalits.

Repert. d. Pharm. v. Buchner. 2. Reihe. Bd. XXI. Heft 1.

Die Mineralquelle zu Szczawnica im Königreiche Gallizien, chemisch untersucht von ***Torosiewicz.***

Chem. Untersuchung der Brayera anthelminthica. Von ***Wittstein.***

Chem. Untersuchung der Datteln. Von H. ***Reinsch.***

LXII.

Ueber die Verbindungen des Kohlenstoffes mit Silicium, Eisen und anderen Metallen, welche die verschiedenen Gattungen von Roheisen, Stahl und Schmiedeeisen bilden.

Von

Dr. C. SCHAFHAEUTL zu München.

(The Lond. and Edinb. phil. Mag., April 1840. p. 297. Mai p. 426.)

(Fortsetzung der Bd. XIX. S. 417 abgebrochnen Abhandlung.)

Ich werde jetzt eine andere Wirkung saurer Körper auf Eisen beschreiben, welche viel Aehnlichkeit mit der hat, welche das Seewasser darauf äussert.

Ich goss auf ein in einer Tasse befindliches Stück sehr weichen Rasirmesserstahles von der Gestalt eines Parallelepipedons concentrirte Chlorwasserstoffsäure. Nachdem die Wirkung grösstentheils aufgehört hatte, wechselte ich die Säure gegen frische Säure um, und alle sichtliche Wirkung dieser ...en Säure hatte den nächsten Tag aufgehört. Die Tasse ... fast 2 Monate lang in diesem Zustande gelassen, ohne ... werden. Nach dieser Zeit fand ich das Stück Stahl ...eine nach unverändert, umgeben von einem Ringe ... Bodensatzes, welcher etwa einen Viertelzoll von dem... entfernt war. Dieser Ring, welcher ungefähr drei Viertelzoll breit war, bestand aus Strahlen, welche nach dem Mittelpuncte der Tasse gingen und kaum einige Verbindung unter einander hatten. Das entgegengesetzte Ende des Stahlstückes, welches im magnetischen Meridian lag, war mit faserigen Bündeln von dem schwarzen Bodensatze wie der Pol einer in Eisenfeilspäne getauchten Magnetnadel bedeckt. Ich goss die Flüssigkeit ab, um das zurückbleibende Stahlstück zu waschen und es von seiner schwarzen Bedeckung zu befreien. Als ich es aber berührte, fand ich es in eine weiche schwarze, bildsame Substanz verwandelt. Der Luft ausgesetzt, tauschte se

bald seine schwarze Farbe gegen eine braune um und zog sehr schnell Feuchtigkeit aus der Luft an, bis es fast flüssig wurde. Erhitzte Chlorwasserstoffsäure schien nicht darauf zu wirken. Salpetersäure entwickelte zuerst Stickstoffoxydgas und verwandelte es in eine braune breiartige Masse von grösserem Volumen. Siedende Salpetersalzsäure löste diese fast ganz auf. Sie schmolz vor dem Löthrohre nach Entwickelung reichlicher Dämpfe zu einem Kügelchen von kieselsaurem Eisenoxyd, welches auf den Magnet stark wirkte. 20 Gran davon, mit chromsaurem Bleioxyd und chlorsaurem Kali verbrannt, entwickelten kohlensaures Gas, Stickstoff und Wasser. Der grösste Theil bestand aus Eisen und es fand sich nur eine Spur von Kieselerde, so dass dieselbe nicht gewogen werden konnte.

Diess führt mich auf die Betrachtung einer sonderbaren Erscheinung, welche in der Unempfindlichkeit des Eisens gegen die Wirkung der Salpetersäure unter gewissen Umständen besteht. Bisher hat diese Erscheinung so viel Aufmerksamkeit erregt und ist einer elektrischen Unthätigkeit des Eisens selbst, oder einem Häutchen von Wasserstoff oder Wasserstoffsuperoxyd, welches die Oberfläche des Eisens schützt, zugeschrieben worden. Wir haben gesehen, dass, wenn eine beträchtliche Masse Eisen von Säuren angegriffen wird, ein schwarzes Skelet immer zurückbleibt, welches beim Aussetzen an die Luft schn[...] seine Farbe verändert. Wir haben ferner gesehen, dass [...] eisen, welches eine Mischung von Kohlenstoffeisen und [...] ist, von der Chlorwasserstoffsäure sogar blos auf der Oberfläche angegriffen wird, d. h. sobald die Oberfläche mit einem Häutchen von diesem schwarzen oder braunen Rückstande überzogen ist, welchen ich bald genauer beschreiben will, alle Wirkung der Säure und alle Entwickelung von Wasserstoffgas dem Anscheine nach aufhören. Aus dem letzteren Versuche ersehen wir aber, dass mit der Zeit immer eine unsichtbare Wirkung stattfindet, durch welche die Masse des Eisens langsam zersetzt wird, und dass der Rückstand eine verschiedene Gestalt annimmt, je nach der Concentration oder den verschiedenen chemischen Eigenschaften der Säure selbst.

Wenn die Flüssigkeit, in die das Eisen eingetaucht ist, fr[...] Säure enthält, hört die Zersetzung des Wassers auf, sobald d[...] Eisen mit einem Häutchen bedeckt ist, welches die innige B[...]

rührung des Eisens mit der Säure verhindert und blos eine abgesonderte Molecülarberührung zwischen dem Eisen und der Säure gestattet.

Wenn die Flüssigkeit viel freie Säure enthält, nachdem die Entwickelung von Wasserstoff aufgehört und die Luft freien Zutritt dazu hat, so ist der Rückstand, nachdem die darauf folgende unsichtbare Wirkung aufgehört hat, mehr oder weniger bildsam. Wenn die Flüssigkeit sehr wenig freie Säure enthält und die Luft ausgeschlossen ist, so bildet sich ein basisches Eisenchlorür, indem die Flüssigkeit blos das Eisencarburet angreift und das Schwefeleisen - Siliciumcarburet und die höheren Verbindungen des Kohlenstoffes mit Eisen als Skelet zurücklässt. Eine ähnliche Wirkung findet statt, wenn die Auflösungen blos Chlormagnesium und Chlornatrium enthalten. Wenn die Luft Zutritt hat, so wird das Metall durch die in der Flüssigkeit enthaltene Luft oxydirt und bildet unveränderlich basische Salze mit den aufgelösten Chloriden, die, wenn sie weggewaschen werden (wie es der Fall ist, wenn Eisen in Seewasser getaucht wird), das Skelet von Eisencarbureten, Siliciumcarbureten u. s. w. zurücklassen, das vermöge seiner sehr schwammartigen Natur in seinen Poren beim Aussetzen an die Luft eine grosse Menge atmosphärischer Luft condensirt und zusammenpresst. Ein Theil des Eisens oxydirt sich, und wenn das Eisen in sehr grossen Massen vorhanden ist, so steigt die Temperatur gewöhnlich bis zum Siedepunct.

Die Wirkung von Sauerstoff bei Anwesenheit von Säure und Wasser auf eine Auflösung von Chloriden bietet einen der Fälle von chemischer Zersetzung dar, bei welchem 2 oder mehr chemische Körper blos vermöge der Anwesenheit eines andern Körpers, welcher während der ganzen Zersetzung ganz unverändert bleibt, eine neue chemische Verbindung eingehen. Berzelius erklärte diess durch eine neue Kraft, welche er katalytische Kraft nannte. Ich werde mich an einem andern Orte (in meiner Theorie von der Wirkung der chemischen Kräfte) bemühen zu beweisen, dass in der That keine chemischen Verbindungen von 2 Körpern stattfinden, ohne die katalytische Anwesenheit eines dritten, oder dass alle chemischen Verbindungen und Zersetzungen durch katalytische Kraft bewirkt werden.

Alles Gusseisen zeigt beim Auflösen in Säuren, wenn nur die Stücke ihre Gestalt nach Aufhören der Wirkung beibehalten, nachdem es auf einem Filter gewaschen worden ist, dieselbe Eigenschaft, Luft in seinen Poren zu condensiren und die Temperatur durch die Oxydation des in einem niedrigern Zustande von Kohlung gebliebenen Eisens zu erhöhen. Enthielt die Flüssigkeit sehr wenig freie Säure, so bildet sich sehr bald ein basisches Salz, und wo der Zutritt der Luft während des Fortschreitens der Auflösung gehindert ist, oxydirt sich der Rückstand, wenn er auf ein Filter gebracht wird, ausserordentlich schnell und ein Eisenoxydhydrat geht mit dem Wasser durch das Filter, selbst nachdem es eine Woche lang unablässig gewaschen wurde. Aehnliche, oft höchst interessante Resultate werden durch eine eigenthümliche Art von chemischer Wirkung erhalten, wo ein Körper sich langsam von anderen abscheidet, indem er sich mit einem dritten verbindet, ohne die zurückbleibenden Theile der Verbindung vollkommen in Freiheit zu setzen, und sie in den Stand setzt, die verlornen Körper durch ein anderes chemisches Aequivalent zu ersetzen, oder ihren Molecülen zu gestatten, ihrer eigenen Anziehungsrichtung zu folgen und nach dem Freiwerden einen neuen eigenthümlichen Körper für sich zu bilden.

Die Wirkung der Körper in ihrer äussersten Molecülarzertheilung ist ganz anders, als wenn ihre Molecüle hinlänglich beweglich gewesen wären, um nach dem Abscheiden ihren eigenen gegenseitig anziehenden Kräften zu folgen und sie in einem Mittelpuncte zu neutralisiren.

Ein Körper, dessen chemische Kraft durch einen andern neutralisirt wurde, befindet sich, wenn ihm jetzt dieser neutralisirende Körper entzogen ist, ohne dass seine Molecüle hinreichende Freiheit haben, ihren Kräften gegenseitiger Anziehung zu folgen, und er auf einmal in Freiheit gesetzt wird, in dem Zustande eines Körpers, der von einer Atmosphäre von Elektricität umgeben ist und sich in einem verschiedenen Verhältnisse und Zustande von Tension gegen die umgebenden Körper befindet.

Dieses Verhältniss ist bei allen Körpern sichtbar, die unter solchen Umständen mit anderen in Berührung gebracht werden. Der Fall, dass Eisen bei einer niedrigen Temperatur durch ei-

nen Strom Wasserstoffgas reducirt wird, ist wohl bekannt. Folgende Thatsache scheint es weniger zu sein. Ein Stück gehämmertes oder gewalztes Schmiedeeisen, bis zum Weissglühen erhitzt, zeigt, wenn Wasser darüber gegossen ist, eine sehr schwache zersetzende Kraft gegen das Wasser. Denken wir uns nun eine ähnliche Masse Eisen aus dem Puddlingsofen genommen, das gerade so weit gediehen ist, um gehämmert werden zu können, und man gösse ein Becken Wasser darauf. Kein zischendes Geräusch ist zu bemerken, keine Bildung von Dampf sichtbar *), und das Wasser wird auf einmal zersetzt, indem die Flammen des Wasserstoffes die bis zum Weissglühen erhitzte Masse umhüllen und sehr oft 4 oder 5 Fuss hoch steigen. Ich brauche kaum zu bemerken, dass, wenn das Eisen aus dem Puddlingsofen genommen wird, es sich in demselben Zustande wie mit Säuren behandeltes Eisen befindet. Ein Skelet jedes Kornes von Gusseisen bleibt zurück, blos mit dem Unterschiede, dass bei Eisen, das mit Säure behandelt wurde, elektro-positive Metalle zum Theil aus der Verbindung entfernt wurden, dass aber bei Behandlung von Gusseisen in einem Puddlingsofen die relativen elektro-negativen Körper dafür genommen werden, ohne das mechanische Gewebe zu zerstören. Einige Hammerschläge zerstören diese Eigenschaft des weissglühenden Eisens.

Wenn ein Bestandtheil eines zersetzten Körpers von einem andern in einem festen Zustande durch chemische Wirkung abgeschieden wird, so bleibt der auf diese Weise abgeschiedene Körper niemals in demselben Zustande, in welchem er sich befand, als er einen entsprechenden Theil eines andern Körpers bildete, und jeder auf einmal durch chemische Wirkung frei gewordene Körper, so dass seine Molecüle vollkommene Freiheit haben, verbindet sich mit anderen Körpern oder nimmt eine neue Gestalt von sehr verschiedener Beschaffenheit an, in der alle aus Flüssigkeiten abgeschiedenen Niederschläge erscheinen.

---

*) Ueber die plötzliche Bildung von Dampf durch bis zum Rothglühen oder Weissglühen erhitzte Frischschlacke, Eisenoxyd und Schmiedeeisen erwähnte ich einige merkwürdige Beispiele in meiner Abhandlung über die Verwandlung des Wassers in Dampf bei höheren Temperaturgraden u. s. w. in dem *Mechanics Magazine T. XXX. pag. 138, 294* u. *339*.

In meiner Theorie der Wirkung chemischer Kräfte werde ich mich bemühen zu zeigen, dass eins der ersten Principien bei der Bildung der Producte des thierischen Lebens in der That blos eine Wirkung der vorher erwähnten chemischen Kräfte unter verschiedenen Umständen ist, welche sich ganz kurz so ausdrücken lassen: ausserordentlich feine Zertheilung (Molecülarscheidung) während einer ununterbrochenen Bewegung.

Wenn sehr graues Gusseisen mit Chlorwasserstoffsäure behandelt wird, so ist der Rückstand eine weisse Substanz, welche mit schwarzen Schuppen von Graphit gemengt ist, die Karsten als mechanisch mit der Masse des Eisens vor der Auflösung gemengt betrachtet und die sich von dem schwarzen Niederschlage unterscheidet, der sich von weissem Gusseisen abscheidet und ein dunkles erdiges Aussehen hat. Wenn aber dieses sogenannte dunkle und erdige Pulver von weissem Gusseisen durch eine ziemlich verdünnte Säure erzeugt wird und, wenn es noch in der Flüssigkeit schwebt, unter einem gewissen Gesichtswinkel betrachtet wird, so scheinen alle kleinen Theilchen, wie wir in Zukunft bemerken werden, gleichfalls aus Schuppen zu bestehen, welche das Licht mit derselben Kraft wie die Schuppen des Graphits reflectiren, indem ihr einziger Unterschied von ihnen in einer verschiedenen chemischen Zusammensetzung besteht. Sie lassen sich daher leichter zersetzen und sind vermöge ihrer weicheren Natur geneigt, etwas fester an einander zu hangen, in welchem Zustande ihre schuppige oder blättrige Natur sich nicht so leicht entdecken lässt.

Um die relativen Verbindungen der Elementarbestandtheile der verschiedenen Sorten von käuflichem Eisen zu bestimmen, ist die Behandlung mit Säuren unerlässlich, und ich ziehe die Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure allen andern vor.

Die Menge und zum Theil die Beschaffenheit der verschiedenen Verbindungen, welche durch Behandlung des Eisens mit Chlorwasserstoffsäure erhalten werden, hängt grossentheils von der Dichtigkeit der in chemische Berührung gebrachten Körper, oder, mit andern Worten, von ihrem specifischen Gewicht ab.

Wenn Eisensorten von verschiedenem spec. Gew. in Chlor-

sserstoffsäure von demselben spec. Gew. aufgelöst werden, haben die Rückstände ein verschiedenes Aussehen.

Wenn Feilspäne von schwedischem Eisen (*double bullet on*) von 7,810 spec. Gew. in Chlorwasserstoffsäure von 1,196 ec. Gew. in Vergleich mit englischem Eisen von 7,60 spec. ew. aufgelöst wird, so erscheint der Rückstand des schweschen Eisens in deutlichen, schweren grauen Schuppen, der n englischem Eisen in braunen flockigen Lappen, die zum heil auf dem Boden des Fläschchens zurückbleiben und zum heil in der Flüssigkeit schweben. Ist aber das spec. Gew. er Säure grösser, so nimmt der Rückstand von schwedischem isen dasselbe Aussehen wie das englische an, und so im umekehrten Falle. Dieser Umstand erklärt es, warum aus engschem Eisen verfertigte Anker, obwohl zäher als die aus hwedischem Eisen, fast zweimal so schnell durch die Wirung des Seewassers zerstört werden.

Dieselbe Regel gilt, wenn Eisen mit anderen chemischen gentien auf trocknem Wege behandelt wird. Zum Beispiel ei denselben Hitzegraden, bei welchen Schmiedeeisen von 7,4 ec. Gew. sich mit der grössten Menge Kohlenstoff, die für asselbe erforderlich ist, um flüssig zu werden, verbunden hat, ingt schwedisches Eisen von 7,7 spec. Gew. (genannt *Hoop L.*) der von 7,8 spec. Gew. (*double bullet iron*) gerade zu kryallisiren an, bildet Stahl und nimmt ein geringeres spec. Gew. on 7,5 an.

Die Menge der Rückstände des Eisens von derselben Art eht in einem sehr merkwürdigen Verhältnisse zu dem spec. ew. der Säure, wie sich aus folgender Tabelle ergiebt, in der ie verschiedene Menge von Rückständen von 25 Gran Wallier Eisen aus den Eisenwerken von Mansteg von 7,407 spec. ew. angegeben ist.

pec. Gew. der Säure.	Rückstand.	Schwefelblei.
1,160	6,770	1,73
1,140	9,244	1,71
1,103	13,711	1,703.

Mottled-Eisen aus den Eisenhütten zu Alais, Departement u Gard im südlichen Frankreich:

von mattem graphitähnlichem Glanze; das schuppige Aussehen sehr entwickelt, leicht zerbrechlich, von etwas geringer Zähigkeit, wobei ein ähnlicher Ton wie beim Schlagen von reinem Zinn vernommen wurde. Immer noch liess es sich aber nur mit Schwierigkeit fein pulvern. Sein spec. Gew. war 6,898.

(C) Eisen von Creuzot im Departement Saone und Loire. Es wird aus Sumpfeisenerz und einem Gemenge von braunem Eisenerz von verschiedenen Qualitäten und etwas Frischschlacke bereitet. Kalte Luft wurde angewendet. Der Bruch ist grau und erdig, Härte beträchtlich, spröde, lässt sich nicht hämmern. Sein spec. Gew. ist 7,378.

35 Gran Eisen (A) und (B) wurden in kleinen Stücken in 2 Retorten gebracht und 4 Unzen Chlorwasserstoffsäure von 1,10 darüber gegossen. Der Hals der Retorte stand mit 2 Woulf'schen Flaschen in Verbindung, die mit einer neutralen Auflösung von essigsaurem Bleioxyd bei einer Temperatur von 62° F. angefüllt waren. Kaum war die Säure auf das Eisen (B) gegossen worden, als das ganze gepulverte Eisen unter etwas heftiger Gasentwickelung auf die Oberfläche der Säure aufstieg. Kurze Zeit nachher nahm die Säure eine gelbe Farbe an, und der käseartige weissliche Schaum nahm jeden Augenblick auf der Säure während der Entwickelung von Wasserstoffgas zu und füllte fast den ganzen oberen Theil der Retorte an.

In den Woulf'schen Flaschen setzten sich schnell deutliche glänzende Schuppen von Schwefelblei ab. Das aus der letzten Flasche entweichende Gas hatte in äusserst geringem Grade den Geruch des durch Säuren und Eisen entwickelten Wasserstoffgases, wirkte aber nicht mehr auf eine Auflösung von salpetersaurem oder essigsaurem Bleioxyd. Die Flüssigkeit war den nächsten Tag undurchsichtig, besass eine hellgraue Farbe und entwickelte immer noch Gas.

Die Gasentwickelung vom Eisen (A) hatte lange zuvor aufgehört. Das Eisen (A), oder das weisse walliser Eisen, bildete gleichfalls auf der Oberfläche der Säure eine käseartige Substanz, seine Farbe war dunkelgrau und näherte sich dem Schwarz, und die darunter befindliche Flüssigkeit besass auch eine undurchsichtige dunkelgraue Farbe.

Das in der Woulf'schen Flasche gebildete Schwefelblei war nicht schuppig wie das von dem grauen Eisen, sondern

lich einer dunkelbraunen fettigen, zähen Masse, machte die anze Flüssigkeit trübe und setzte sich erst 2 Tage nachher. ie Masse in der Retorte war alsdann dunkelgrau und hatte inen etwas helleren Bodensatz.

Der Rückstand vom grauen französischen Eisen (B), welher auf ein Filter gebracht und ununterbrochen mit siedendeissem destillirtem Wasser gewaschen wurde, hatte ein seifenrtiges fettiges Ansehen und nach dem Trocknen ein graureisses flockiges Aussehen. So oft ich frisches Wasser auf as Filter goss, fing die bereits zusammengefallene Masse wie in Schwamm anzuschwellen an und erfüllte fast das ganze 'ilter. Dieser Rückstand, bei einer Temperatur von 212° F. etrocknet, wog 5,53 Gran und hatte ein äusserst helles Anehen, ähnlich der bei Mineralanalysen abgeschiedenen Kieselerde.

Auf 2,1 Gran Pulver wurden in eine Röhre 5 Drachmen oncentrirtes Aetzammoniak gegossen, die Röhre mit einem urchbohrten Korke verschlossen, in den wie gewöhnlich eine n S-Form gekrümmte gläserne Röhre befestigt wurde. Es rfolgte eine heftige Gasentwickelung in ausserordentlich kleien Blasen, die erst nach 24 Stunden aufhörte. Das Pulver ag auf dem Boden der Röhre in linsenförmigen Haufen von rauer Farbe. Das entwickelte Gas, über Wasser gesammelt, aass bei 65° F. und 29,35 Barometerstand 0,605 Cubikzoll, ach der Correction für Wasser 0,586 Cubikzoll. Es war, mit Ausnahme geringer Spuren von Sauerstoff und Stickstoff on der in der Röhre zurückbleibenden Luft, *reines Wasserstoffgas.*

Der Inhalt der Röhre wurde auf ein Filter gebracht, sorgältig mit Ammoniak gewaschen und die Flüssigkeit nachher is zur Trockne in einem Platintiegel abgedampft. Dieser trockne Rückstand war vollkommen weiss. Blos in der Ecke des Tiegels hatte sich etwas braune Substanz angesammelt, aller Wahrscheinlichkeit nach eine Art von Humin. Dieser trockne Rückstand wog 0,3 Gran, war nach dem Glühen völlig weiss und hatte 0,08 Gran verloren. Er löste sich in Chlorwasserstoffsäure auf, liess Kieselerde zurück, welche ich nicht wägen konnte, und kohlensaures Ammoniak gab einen mit Kieselerde gemengten Niederschlag von Thonerde.

Folglich würden 5,53 Gran 0,298793 Gran Aluminium enthalten haben. Um 0,0188 Wasserstoff zu erklären, müssten wir 0,440893 Aluminium haben. Durch die Analyse fand ich 0,352583. Jedoch mag bei Abscheidung der Thonerde von der Phosphorsäure ein Theil, mit der Säure verbunden, zurückgeblieben sein.

Der graue mit Ammoniak behandelte Rückstand betrug nach dem Trocknen und Wägen 1,82 und hatte daher 0,28 Gran verloren, d. h. 0,02 Gran weniger als das Gewicht der erhaltenen Thonerde betrug. Diese ausserordentliche Entwickelung von Wasserstoffgas findet bei allen Rückständen von mit heisser oder kalter Luft bereitetem grauem Eisen statt, aber bei dem ersteren mehr als dem letzteren, und vollkommen weisses Eisen entwickelt durchaus kein Gas. Jedoch giebt weisses Eisen, welches sich fast dem grauen Eisen nähert, immer Spuren von Wasserstoff.

Es fragt sich nun, wodurch diese ausserordentliche Zersetzung von Wasser bewirkt wird. Wir kennen keinen andern Körper, der als Rückstand nach der Behandlung mit Säuren das Vermögen besitzt, Wasser bei Anwesenheit von Ammoniak zu zersetzen, als Aluminium, und da das Ammoniak wirklich Thonerde aufgelöst hatte, was blos der Fall ist, wenn es mit der metallischen Basis der Thonerde zusammentrifft, so können wir mit Sicherheit schliessen, dass die ausserordentliche Entwickelung von Gas blos durch die Anwesenheit des Aluminiums bewirkt wurde.

Die Aetzkalilauge zersetzt gleichfalls die grauen Rückstände, aber blos bei einer höheren Temperatur, und dann findet eine Art von geringer Explosion statt und die Flüssigkeit wird mit einiger Heftigkeit aus dem Tiegel geworfen.

Der Rückstand dieses grauen Gusseisens, durch ein Mikroskop betrachtet, scheint aus weissen gallertartigen, durchsichtigen Klümpchen zu bestehen, welche gemeiniglich um einen Mittelpunct herumliegen, welcher aus matten schwarzen Flocken und einer Schuppe besteht, die zuweilen wie Graphit glänzt, aber eine mehr silberartige Weisse besitzt. Das Gemenge dieser Schuppen und der weissen Klümpchen giebt dem Pulver für das unbewaffnete Auge das Aussehen, als besässe es eine graue Farbe. Diese Schuppen bleiben nach der Be-

ındlung mit Ammoniak zurück, obgleich sie dem Anscheine ıch ganz und gar nicht abgenommen und blos etwas von ihm Glanze verloren haben. Die schwarzen Flocken verschwinn zuweilen ganz.

1,72 Gr. des zurückbleibenden grauen Pulvers aus dem lter gebracht und geglüht, verloren 0,203 und schienen hinhtlich des Aussehens keine Veränderung erlitten zu haben, sgenommen, dass sie etwas umfänglicher und flockig wurden.

Chlorwasserstoffsäure zog 0,036 Eisenoxyd aus.

1,32 Gr. dieses von Eisenoxyd befreiten Rückstandes wurn mit ihrem fünffachen Gewichte von kohlensaurem Natron emengt und geglüht. Nach dem Erkalten war der Deckel des iegels mit grünen Tropfen von mangansaurem Natron bedeckt, d auf dem Boden war die in Fluss gekommene Masse kryallisirt, indem sie an den Rändern vollkommen weiss war, in r Mitte aber einen schmuzig-gelben Fleck hatte.

Ich schied auf die gewöhnliche Weise ab:

Kieselerde	0,963
Eisen und Mangan	0,076
Verlust (von Kohlenstoff)	0,281
	1,320.

Dasselbe Resultat wurde erhalten, wenn, statt das zurückeibende Pulver mit dem Alkali zu schmelzen, es in einer Aufsung von Aetzkali und stark concentrirter Lauge gekocht urde. Das Silicium wird von dem Kali und Eisen aufgeımmen, und Mangan, gemengt mit kohliger Substanz, bleibt in hwärzlich-grünen umfänglichen Flocken auf dem Filter zuick und oxydirt sich sehr schnell.

35 Gr. desselben Metalles, auf die gewöhnliche Weise anasirt, gaben:

Silicium	1,702530 =	4,86430
Aluminium	0,352538 =	1,00738
Mangan	0,262960 =	0,75130
Phosphor	0,189000 =	0,54000
Schwefel	0,062110 =	0,17740
Kohlenstoff	1,183000 =	3,38000
Eisen	31,152607 =	89,00740
Verlust	0,095210 =	0,27222
	35,000000	100,00000.

Die weissen durchsichtigen Klümpchen sind ohne Zweifel Kieselerde. Vor dem Löthrohre schmolzen sie mit Natron zu einem durchsichtigen Kügelchen, indem sie zugleich schwarze Graphitschuppen abgaben. Beim Schmelzen mit mikrokosmischem Salze wird, wie gewöhnlich, ein Geripp von Kieselerde abgeschieden. Nach Entziehung der Kieselerde bleibt nichts zurück als eine geringe Menge von Eisen und Mangan, und der Verlust beträgt, wie bereits gezeigt wurde, 0,281, was sich bei 35 Gr. Eisen auf 1,17 beläuft. Die wirkliche Menge Kohlenstoff war, wie wir sehen, 1,183, und daher können wir mit Sicherheit annehmen, dass der Verlust Kohlenstoff war. Die Graphitschuppen, durch eine Auflösung von Aetznatron von der gallertartigen Kieselerde befreit und wie Graphit nach der Angabe im Anfange dieser Abhandlung analysirt, hatten dieselbe Zusammensetzung wie der Graphit (B).

Ich muss hier bemerken, dass bei den von der Aussenseite derselben Eisenmasse abgebrochenen Stücken blos Spuren von Schwefel entdeckt werden konnten, dass ferner das daraus nach meinem Puddlingsverfahren bereitete Schmiedeeisen ausserordentlich weich war und die Eigenthümlichkeit hatte, sich so leicht schweissen zu lassen, dass daraus bereitete Eisenbleche so fest zusammenhingen, wenn man sie etwas zu sehr erhitzte, dass es unmöglich wurde, sie von einander zu trennen. Aber die grosse Menge von Silicium, die in diesem Eisen sich befand, war für die Sohle und die Seiten des Puddlingsofens ausserordentlich zerstörend.

Wir wollen jetzt zu dem Rückstande vom Eisen (B), welches weisses walliser Eisen ist, zurückkehren. Dieser Rückstand wog 6,77 Gr. und hatte eine dunkelbraune Farbe und einen sehr starken unangenehmen Geruch, welcher dem aus dieser Art von Gusseisen erhaltenen Wasserstoffe eigenthümlich ist. Er wurde von dem Magnet stark angezogen und es konnten blos Spuren von Aluminium gefunden werden.

3,13 Gr. des getrockneten Rückstandes, behutsam in einem gewogenen Platintiegel erhitzt, fingen am Rande ringsum zu glühen an, ehe der Tiegel rothglühend wurde, und das Glühen verbreitete sich von da sehr langsam nach dem Mittelpuncte zu. Der Platintiegel wurde jetzt von dem Feuer entfernt, mit seinem Deckel bedeckt und neben concentrirter Schwefelsäure

ter einer Glasglocke erkalten gelassen. Sein Gewicht hatte n 0,08 Gran zugenommen und seine braune Farbe hatte sich die schwarze verwandelt. Nachdem der Tiegel wieder über e Lampe gebracht und 10 Minuten lang in Rothgluth erhaln worden war, so verwandelte sich seine schwarze Farbe in ie schmuzig hellrothe,

sein Gewicht nahm zu um	0,27
nach einer dritten Wiederholung des Glühens	0,02
nach einer vierten	0,05
nach einer fünften	0,00
	0,42.

Die ganze Zunahme von 6,77 Gr. würde daher 0,9084 tragen.

Der Magnet wirkte immer noch so stark auf den Rücknd wie vor dem Glühen. Als ein Theil dieses Pulvers, 3,55 ., mit Chlorwasserstoffsäure von 1,16 spec. Gew. in demseln Tiegel erhitzt wurde, blieb ein graues Pulver zurück, weles dunkelschwarze und weisse Flecken eingemengt zeigte, d wog 0,290 Gr. Nach dem Glühen hatte es um 0,028 Gr. genommen und wurde vollkommen weiss.

Es bestand gänzlich aus Kieselerde, auf die ich 0,1528 Siium rechne. Da die schwarzen Flecken verschwanden und um 0,028 Gr. während des Glühens an Gewicht zunahm, können wir schliessen, dass die schwarzen Flecken aus Siium bestanden, welches während des Processes sich zu Kieerde oxydirt hatte.

Die Auflösung hatte ein grünlich-gelbes Aussehen, und chdem sie durch Abdampfen concentrirt und mit destillirtem asser verdünnt worden war, wurde sie mit kohlensaurer Magsia gemischt. Der Niederschlag löste sich in Chlorwasserffsäure auf, wurde wieder durch bernsteinsaures Ammoniak fällt und gab 2,50 Eisenoxyd = 1,7335 metallisches Eisen. konnte kein Mangan entdeckt werden.

Die filtrirte Flüssigkeit hielt jetzt Eisenoxydul aufgelöst. t Salpetersäure digerirt, mit Ammoniak gefällt, geglüht, wier aufgelöst und von Magnesia befreit, gab sie Eisenoxyd = 100 = 0,8901 metallisches Eisen. Dieses Verfahren, das senoxydul vom Eisenoxyd zu trennen, ist nicht ganz genau, d ich erwähne diesen Theil des Processes blos, um zu zei-

gen, dass das Eisen selbst nach dem Glühen als mit Oxyd gemengtes Oxydul zurückblieb. Als ich die Menge des in diesen Auflösungen enthaltenen Eisenoxyduls und Eisenoxyds so genau wie möglich bestimmt hatte, indem ich das Eisenoxyd durch eine Auflösung von Schwefelwasserstoffgas in Oxydul verwandelte, und die Menge des abgeschiedenen Schwefels u. s. w. in einem Theile der Auflösung bestimmte und einen andern Theil mit flüssigem aufgelöstem Natrium-Goldchlorid mischte, liess sich aus der Menge des reducirten Goldes die Menge des Eisenoxyduls sehr leicht berechnen, und ich erhielt grösstentheils Zahlen, welche sich einer etwas seltsamen Formel $3\dot{F} + 2\dddot{\bar{F}}$ näherten. Der durch das entweichende Wasserstoffgas entzogene Kohlenstoff beträgt weit weniger als man allgemein behauptet, und jedes Atom des auf diese Weise verflüchtigten Kohlenstoffes wird zugleich durch Sauerstoff oder zuweilen durch Wasserstoff ersetzt.

Der zurückbleibende Theil des braunen Pulvers = 3,39 wurde gleichfalls in einen Platintiegel gebracht, wie der erste über einer Spirituslampe erhitzt, bis er am Rande ringsum zu glühen anfing, und wurde dann schnell von dem Feuer entfernt. Die erst glatte Oberfläche des Pulvers auf dem Boden des Tiegels hatte jetzt kleine Risse, durch die das Innere des glühenden Pulvers einige Zeit gesehen werden konnte. Seine Farbe wurde nach dem Erkalten dunkler, es hatte aber an Gewicht weder zugenommen noch verloren.

Chlorwasserstoffsäure von 1,16 spec. Gew. griff dieses Pulver nicht sichtlich an. Aber beim Erhitzen in einem Sandbade wurde die Wirkung der Säure auf einmal sehr lebhaft. Es entwickelte sich eine grosse Menge von Wasserstoffgas, das etwas von dem wohlbekannten Geruche hatte, und ein sammetartiger schwarzer Rückstand von etwas öligem Aussehen blieb zurück.

Sein Gewicht betrug 0,75 Gr. und es hatte daher in der Säure 2,64 Gr. verloren.

Während des Glühens gab es sehr dichte Dämpfe aus und hatte seine dunkelschwarze Farbe in eine schmuzige röthlich-weisse umgewandelt. Es hatte blos 0,051 Gr. verloren, ungeachtet der dem Anscheine nach starken Entwickelung von Gasen, und wir müssen daher schliessen, dass der schwarze Rück-

ınd Silicium enthielt, das in Austausch gegen die kohlige ıbstanz Sauerstoff aus der Luft aufnahm.

Durch Chlorwasserstoffsäure und bernsteinsaures Ammoniak ırde Eisen nebst einer Spur von Mangan abgeschieden = 32 Gr. = 0,2219 Gr. metallisches Eisen, und Kieselerde = 332 Gr. = 0,1595 Gr. Silicium.

Der ölige Rückstand enthielt daher in 0,6989 Gr.:

Eisen	0,2219	oder Eisenoxyd	0,3200
Silicium	0,1595	oder Kieselerde	0,3320
			0,6520.

Die Auflösung in Chlorwasserstoffsäure, aus der das eben wähnte weisse Pulver zurückblieb, war farblos wie Wasser. ıch dem Oxydiren durch Salpetersäure wurde Eisenoxyd abschieden = 3,12 Gr., nämlich Eisen 2,163408 und Sauerff 0,956592. Eisenoxyd wurde von der Kieselerde abgehieden = 0,32 Gr. Das in der Flüssigkeit enthaltene Eisenyd betrug daher, wie wir sehen, 3,12 Gr. Dagegen betrug r Verlust des Eisens bei dieser Behandlung mit Säuren blos 54. Das Eisen konnte daher weder als Oxydul noch als Oxyd dem Rückstande sein.

Nun wog der erste Rückstand vor dem Glühen 3,13, nach m Glühen 3,55 und enthielt daher:

Kieselerde	0,265
Silicium	0,025
	0,290
Verlust des Eisenoxyduls	3,260
	3,550 Gr.,

elches das Gewicht des zuvor erwähnten Rückstandes ist.

Betrachten wir jetzt die Menge Eisen und Sauerstoff bei r ersten Trennung des Eisenoxyduls vom Eisenoxyd, so finn wir:

		Oxyd:	
sen	1,7335	Sauerstoff	0,766500
		Oxydul:	
sen	0,5869	Sauerstoff	0,173050
talbetrag	2,3204	Totalbetrag	0,939550
icium			0,127306
sgleichen gemengt mit dem Rückstande			0,025000
			0,152306

Latus (Sauerst.)	0,939550
Sauerstoff	0,137694
Totalbetrag des Sauerstoffes vor dem zweiten Glühen	1,077244
Sauerstoff nach dem zweiten Glühen	0,028000.

Wir haben daher:

metallisches Eisen	2,320400
Silicium	0,152306
	2,472706
Sauerstoff	1,077244
Zunahme während des Glühens	0,420000
Unterschied	0,657244
Pulver, vor dem Glühen gewogen, wie bereits angegeben ist	3,130000
Menge der Basen	2,472706
	0,657294.

Die Differenz muss dem verflüchtigten Kohlenstoffe, Wasserstoffe und Stickstoffe zugeschrieben werden.

Wenn wir diese Differenz mit der Differenz zwischen der wirklichen Zunahme des Pulvers während des Glühens und dem berechneten Sauerstoffe vergleichen, so finden wir:

die erste Differenz	0,657294
die letzte Differenz	0,657244
	0,000050 Gr.

Diese Differenz ist so ausserordentlich gering, dass wir den berechneten Sauerstoff blos als die wirkliche, an die Stelle von 0,65729 Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff aufgenommene Menge betrachten können. Die Zunahme konnte daher blos 0,420000 betragen, da die zurückbleibende Menge des absorbirten Sauerstoffes = 0,657244 durch die 0,657294 verbrannten Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff aufgewogen wurde.

Der schwarze Rückstand von dem zweiten Theile des Pulvers, welcher, wie bereits angegeben wurde, 3,39 Gr. wog, war gleich 0,75. Der Verlust betrug daher bei 3,39 Gr. 2,64 und bestand aus Eisen und Eisenoxyd.

Wenn wir aus der hypothetisch angenommenen Menge Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff in dem ersten Theile des Pulvers verhältnissmässig dieselbe Menge für den zweiten Theil des Pulvers berechnen, so müssten wir alsdann auf 3,39 Gr.

Rückstand 0,71188 Gr. Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff haben.

Nehmen wir daher an, dass der schwarze Rückstand blos Silicium enthält und Eisen in oxydirtem Zustande, so erhalten wir, wie bereits angegeben ist:

Silicium	0,1595
Eisenoxyd	0,3200
	0,4795.

Diese Differenz zwischen dem ursprünglichen Gewichte des Rückstandes = 0,7500, welche sich auf 0,2705 beläuft, können wir als Kohlenstoff betrachten.

Nun berechneten wir die Menge des Kohlenstoffes zu 0,71188; da wir aber blos 0,2705 Gr. Kohlenstoff finden, so muss die Differenz = 0,7118 — 0,2705 = 0,44138 Kohlenstoff durch eine gleiche Menge von Sauerstoff aufgewogen worden sein, um Eisenoxydoxydul auf folgende Weise zu bilden:

Sauerstoff	0,44138
Eisen	1,12268
Eisenoxydoxydul	1,26406
Zurückbleibendes Eisen	1,040728.
Die Zahl	2,604788

ist daher der berechnete Verlust. Der wirkliche Verlust war dagegen, wie bereits erwähnt ist, = 2,64. Der Unterschied zwischen dem Versuche und der Berechnung beträgt daher blos 0,035212.

(Schluss folgt.)

LXIII.

Ueber die Verbindung des Schwefelsäurehydrats mit Stickstoffoxyd.

Von

ADOLPH ROSE.

(Mitgetheilt vom Hrn. Verf. aus Pogg. Ann. Bd. L.)

In neueren Zeiten kommt oft eine Schwefelsäure im Handel vor, die mehr oder weniger mit einer der Oxydationsstufen des Stickstoffes verunreinigt ist und die, mit einer Auflösung von Eisenvitriol versetzt, theils eine dunkelrothe, theils eine tief

braunschwarze Färbung giebt. Man betrachtet sie gewöhnlich als mit Salpetersäure verunreinigt, die theils durch Zersetzung der sich häufig oder fast immer in den Bleikammern in grösserer oder geringerer Menge bildenden weissen Krystalle, theils durch Oxydation der salpetrigen Säure in den Kammern entstehen soll. Jene Krystalle bestehen nämlich, nach Gaultier de Claubry und Henry, aus Schwefelsäure, salpetriger Säure und Wasser, und sollen beim Auflösen im Wasser in Schwefelsäure, Salpetersäure und entweichendes Stickstoffoxyd zerlegt werden.

Dieser, wenn gleich geringe Gehalt an Salpetersäure in der käuflichen englischen Schwefelsäure ist namentlich sehr nachtheilig bei der Bereitung der Salzsäure, indem man bei Anwendung einer solchen Schwefelsäure stets eine chlorhaltige Salzsäure erhält.

Um die Schwefelsäure von der Salpetersäure und dem schwefelsauren Bleioxyd zu reinigen, unterwirft man sie gewöhnlich der Destillation. Bei der Destillation einer mit schwefelsaurem Eisenoxydul eine starke Färbung gebenden Schwefelsäure wechselte ich, so wie einige Unzen übergegangen waren, die Vorlage, indem, wie fast alle Lehrbücher *) angeben, in dieser das Wasser und die Salpetersäure enthalten sein soll. Zu meinem Erstaunen fand ich aber sowohl dieses als das folgende Destillat frei von jeder Spur von Salpetersäure oder von einer andern Oxydationsstufe des Stickstoffes, dagegen den Rückstand in der Retorte bedeutend mehr mit einer derselben verunreinigt, eine Thatsache, auf die, wie ich später fand, Barruel **) schon aufmerksam gemacht und die Wakkenroder ***) bestätigt hat. Bei einer andern Destillation, wobei ich 4 Pfd. derselben Säure anwandte, bekam ich dasselbe Resultat, indem ich etwas über $1\frac{1}{2}$ Pfd. ganz reine Säure überdestillirte.

Ich versetzte darauf 4 Pfd. reine Schwefelsäure mit 4 Unzen Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. und unterwarf sie der

*) Geiger's Pharmacie, neueste Ausgabe, S. 273. — Mitscherlich's Chemie, S. 480.

**) Centralblatt 1836. S. 314.

***) Ann. der Pharm. Bd. XVIII. S. 153.

Destillation, wobei ich nur die Vorsicht brauchte, dass ich sehr häufig die Vorlagen wechselte. Die ersten 3 Unzen des Destillats waren sehr wässrig und enthielten viel Salpetersäure und wenig Schwefelsäure; die darauf folgenden 2 und 3 Unzen bestanden fast nur aus Schwefelsäure, die wenig Salpetersäure enthielt; die dann übergehenden 2 Unzen enthielten nur noch eine Spur von Salpetersäure, worauf ein Pfund und einige Unzen Schwefelsäure überdestillirte, die vollkommen rein war. Dann ging wieder eine Säure über, die Spuren von einer der Oxydationsstufen des Stickstoffes enthielt, worauf die Destillation unterbrochen wurde.

Der Rückstand in der Retorte war gelblich gefärbt, entwickelte, mit Wasser gemischt, Stickstoffoxyd, das sich bei Berührung mit atmosphärischer Luft in salpetrige Säure verwandelte. Um diess deutlicher zu sehen, wurde etwas der Säure unter einen mit destillirtem Wasser gefüllten Cylinder gebracht, der sich dann mit einem farblosen Gase füllte, das durch Hinzufügung von Luft roth wurde, also Stickstoffoxyd war. Der Rückstand verhielt sich überhaupt gegen Reagentien ganz so wie die Auflösung des wasserfreien schwefelsauren Stickstoffoxyds von H. Rose *) in Schwefelsäure, weshalb ich auf die Vermuthung kam, dass er vielleicht eine ähnliche Verbindung sei, eine Ansicht, die durch spätere Versuche vollkommen bestätigt zu sein scheint.

Um sicher zu sein, dass in dem Rückstande von der Destillation Stickstoffoxyd, und nicht, wie es auch hätte sein können, salpetrige Säure und etwas Salpetersäure enthalten ist, verdünnte ich eine halbe Unze desselben so lange mit Wasser, als noch ein Entweichen von Stickstoffoxyd stattfand, theilte darauf die Flüssigkeit in 2 gleiche Theile, setzte zu der einen Hälfte einen Tropfen Salpetersäure und kochte beide Theile gleich lange, ungefähr einige Augenblicke. Der mit Salpetersäure versetzte Theil, mit Eisenvitriollösung und reiner Schwefelsäure versetzt, zeigte eine sehr starke dunkle Färbung; der andere Theil dagegen, auf dieselbe Weise behandelt, zeigte sie durchaus nicht. Wäre in dem Rückstande salpetrige Säure enthalten gewesen,

*) Poggend. Ann. Bd. XLVII. S. 605.

so hätte sich durch Verdünnung mit Wasser Salpetersäure bilden müssen und ich hätte in der gekochten Flüssigkeit eine Reaction auf Salpetersäure erhalten müssen. Auf diese Weise habe ich später immer geprüft und sie für die beste befunden, um zu untersuchen, ob Stickstoffoxyd oder salpetrige Säure in der Schwefelsäure mit derselben verbunden ist.

Schwefelsaures Eisenoxydul ist ein ganz vorzügliches Reagens für die geringsten Spuren von Stickstoffoxyd, salpetrige Säure und Salpetersäure, doch ist es durchaus nothwendig, stets eine bedeutende Menge reiner Schwefelsäure hinzuzusetzen, indem sonst leicht kleine Spuren übersehen werden können.

Stickstoffoxyd und salpetrige Säure kann man sehr gut in der concentrirten Schwefelsäure von der Salpetersäure durch Hinzufügung einer verdünnten Auflösung von saurem chromsaurem Kali unterscheiden, denn beide reduciren die Chromsäure zu Chromoxyd, während sie selbst sich in Salpetersäure verwandeln. Die Flüssigkeit wird dadurch grün gefärbt, nur ist es nothwendig, die verdünnte Auflösung des sauren chromsauren Kali's tropfenweise hinzuzusetzen, indem sonst die grüne Farbe durch den Ueberschuss des hinzugefügten Reagens verdeckt werden kann. Salpetersäure kann natürlich nicht reducirend auf die Chromsäure des sauren chromsauren Kali's wirken. Eine Auflösung von übermangansaurem Kali kann man nicht anwenden, da diese durch starke Säuren verändert wird; ganz vorzüglich ist sie aber als Reagens, wenn man die Schwefelsäure vorher ungefähr mit 6 Theilen Wasser verdünnt hat. Mischt man Schwefelsäure mit reiner destillirter Salpetersäure, verdünnt sie mit 6 Th. Wasser und fügt, nachdem sie vollständig erkaltet ist, einige Tropfen von einer Auflösung von übermangansaurem Kali hinzu, so wird diese durchaus nicht entfärbt. Verdünne ich den Rückstand von der Destillation, der, wie ich es wahrscheinlich gemacht habe, aus einer Auflösung von schwefelsaurem Stickstoffoxyd in Schwefelsäure besteht, mit 6 Th. Wasser, so wird die Auflösung von übermangansaurem Kali dadurch entfärbt. Erhitze ich die verdünnte Flüssigkeit nur einen Augenblick, so dass mir in derselben schwefelsaure Eisenoxydulauflösung mit Schwefelsäure noch Stickstoffoxyd anzeigt, so entfärbt sie auch noch die Auflösung des übermangansauren Kali's. Erhitze ich länger, so giebt schwefelsaure

Eisenoxydulauflösung mit Schwefelsäure in ihr keine Färbung mehr, und ein Tropfen einer Auflösung von übermangansaurem Kali wird nicht mehr entfärbt.

Wackenroder *) schlug vor, zu der concentrirten oder verdünnten Schwefelsäure eine Auflösung von schwefelsaurem Manganoxyd zu setzen, das bei Gegenwart von Salpetersäure nicht, bei der von Stickstoffoxyd und salpetriger Säure sogleich entfärbt wird; doch ist die Auflösung des übermangansauren Kali's viel empfindlicher.

Ein Theil des Rückstandes von der Destillation der Schwefelsäure mit Salpetersäure wurde in einer kleinen Retorte über der Spirituslampe destillirt, mit der Vorsicht, dass das übergehende Destillat häufig abgenommen und geprüft wurde. Zuerst destillirte eine Schwefelsäure über, die sehr wenig Stickstoffoxyd enthielt, doch vermehrte sich der Gehalt desselben bei den folgenden Destillaten immer mehr und mehr, und das letzte Destillat war eine concentrirte Auflösung von schwefelsaurem Stickstoffoxyd in Schwefelsäure, die sich ganz so gegen Reagentien verhielt wie die später zu erwähnende Auflösung des schwefelsauren Stickstoffoxyds in Schwefelsäure. In der Retorte blieb nur eine Spur schwefelsaures Bleioxyd zurück. Das letzte Destillat war weiss, wurde beim Erhitzen gelb und beim Verdünnen mit Wasser grün, blau und endlich farblos unter Entwickelung von vielem Stickstoffoxyd.

Ich versuchte darauf eine Verbindung von Stickstoffoxyd mit wasserhaltiger Schwefelsäure direct darzustellen. Leitete ich über Chlorcalcium getrocknetes Stickstoffoxyd in englische destillirte Schwefelsäure, die in ein grosses Gefäss gethan war, aber so, dass der Zutritt der Luft verhindert war, so fand, wenn die Entwickelung nicht zu stürmisch geschah, eine rasche Absorption statt und es konnte keine entweichende Gasart bemerkt werden; nur wenn die Entwickelung zu stürmisch geschah, entwich Stickstoffoxyd. Es bildete sich gleich an den Wänden des Gefässes ein krystallinischer Anflug, der aber wieder verschwand, wenn das Glas geschüttelt wurde, wobei er von der Säure aufgelöst ward. Bei längerem Hineinleiten wurde

*) Ann. der Pharm. Bd. XVIII. S. 154.

[illegible] hatte. Da meine Erwartung, dass [illegible] nicht in Erfüllung ging, so [illegible] Stunde das Durchleiten ein. Es [illegible] Flüssigkeit gebildet. Wurde die [illegible] verdünnt, so entwickelte [illegible] die [illegible] Flüssigkeit, theils mit [illegible] dieselbe. wurde sehr lange [illegible] Wasser von Zeit zu Zeit er- [illegible] erhielt ich stets durch [illegible] und Eisenvitriollösung [illegible] während die Auflösung von über- [illegible] mehr entfärbt wurde.

[illegible] erstarrte nach einigen [illegible] darauf in eine weisse [illegible] gelbliche Flüs- [illegible] von der kry- [illegible] die krystallinische Masse [illegible] Thonsteine getrocknet. [illegible] Stickstoff- [illegible] wurde sie mit [illegible] gekocht, das ver- [illegible] erhielt ich durch [illegible] tiefbraune Fär- [illegible] Übermangansäu- [illegible] getrocknete [illegible] Entwickelung [illegible] derungen, ver- [illegible] nur wurden in [illegible] Auflösung stets Spuren [illegible] diese kleine Spur [illegible] von der es nicht [illegible] Säure beim Durch- [illegible] und Salpetersäure [illegible] der Schwefel- [illegible] Salpetersäure in gros- [illegible] Es geht hieraus [illegible] Krystalle ent- [illegible] Stickstoff- [illegible]

Ich stellte nun noch diese Krystalle dadurch dar, dass ich schweflige Säure und Stickstoffoxyd in einen mit atmosphärischer Luft gefüllten grossen Kolben leitete, in den ich durch eine Glasröhre etwas Wasser hineinspritzen, auch Luft hineinblasen konnte. Bei Gegenwart von etwas Wasser und einem Ueberschusse von Stickstoffoxyd bildeten sich sogleich die Krystalle und bedeckten theils die inneren Wände des Kolbens, theils zeigten sie sich in der Mitte desselben in krystallinischen Flittern, ganz dem Schnee ähnlich. Wurden sie mit Wasser zersetzt, so entwickelte sich reichlich Stickstoffoxyd; wurde diese Auflösung aber mit Schwefelsäure und Wasser gekocht und dann mit Eisenvitriollösung und reiner Schwefelsäure versetzt, so zeigte sich keine Reaction auf Salpetersäure; diese hätte aber nothwendiger Weise stattfinden müssen, bestände diese krystallinische Masse aus salpetriger Säure, Schwefelsäure und Wasser. Auch hier theilte ich die Auflösung in 2 Theile und versetzte den einen Theil mit einer Spur Salpetersäure, kochte den mit Salpetersäure versetzten Theil sogar etwas länger, wo ich dann eine deutliche Reaction auf Salpetersäure in dem mit ihr versetzten Theile bekam, während der andere Theil durchaus keine zeigte. Auch hier habe ich nicht unterlassen, die verdünnten gekochten Auflösungen nach dem Erkalten mit einer Auflösung von übermangansaurem Kali zu versetzen, und mich so unzweideutig überzeugt, dass keine Salpetersäure durch Verdünnung mit Wasser gebildet war, diese Krystalle also auch nicht aus salpetriger Säure und Schwefelsäure, sondern aus einer Verbindung von Schwefelsäure mit Stickstoffoxyd und Wasser bestehen.

Bläst man aber, nachdem die Operation beendigt und der Kolben noch mit Stickstoffoxyd erfüllt ist, so lange atmosphärische Luft hinein, bis der Kolben wieder farblos ist, so erhält man freilich in der Auflösung nach dem Kochen eine kleine Reaction auf Salpetersäure, die aber gewiss wohl nur davon herrührt, dass das im Kolben befindliche Wasser die gebildete salpetrige Säure auflöst. Es wurde hierbei auf die frühere Weise geprüft.

Diese Krystalle sind es auch, die sich in den Bleikammern bei Bereitung der englischen Schwefelsäure bilden, und sie werden sich immer bilden, wenn ein Ueberschuss von Stickstoff-

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible] wird

[illegible] von

[illegible]

[illegible]

säure, können durch blosses Hineinleiten von Stickstoffoxyd in Schwefelsäure oder Salpetersäure dargestellt werden.

Berzelius *) hält es für eben so wahrscheinlich, die rauchende Salpetersäure als eine Auflösung einer Verbindung von Stickstoffoxyd mit Salpetersäure, als einer von salpetriger Säure mit Salpetersäure in überschüssiger Salpetersäure zu betrachten, und erstere Ansicht erhält dadurch, dass bei der Schwefelsäure eine ähnliche Verbindung existirt, wohl grössere Wahrscheinlichkeit.

Es schien mir nun noch interessant, zu untersuchen, wie es kommt, dass jetzt oft die Schwefelsäure mit schwefelsaurem Stickstoffoxyd verunreinigt ist; denn eine Verunreinigung mit Salpetersäure findet sich wohl nur selten. Ich verdünnte reine englische Schwefelsäure so lange mit Wasser, bis sie ein spec. Gew. von 1,2 hatte (von welcher Concentration sie gewöhnlich aus den Bleikammern abgelassen wird), und versetzte einen Theil derselben mit schwefelsaurem Stickstoffoxyd, einen Theil mit einer Auflösung desselben in Schwefelsäure, einen Theil mit reiner Salpetersäure und einen Theil mit rauchender Salpetersäure. Darauf erhitzte ich jeden Theil besonders in einer Retorte so lange, bis Schwefelsäure überdestillirte, wobei ich immer im Rückstande reine Schwefelsäure behielt; jedoch musste ich, namentlich beim Zusatze von Salpetersäure, so lange erhitzen, dass die zurückbleibende Schwefelsäure ein spec. Gew. von 1,84 hatte. Selbst wenn man concentrirte Schwefelsäure mit Salpetersäure mengt und das Gemisch bei sehr gelinder Hitze erhitzt, erhält man im Rückstande fast reine Schwefelsäure. Mengt man die concentrirten reinen Säuren mit einander, so dass keine Erwärmung stattfindet, und lässt das Gemenge mehrere Wochen stehen, so scheint auch keine Zersetzung stattzufinden; mengt man grössere Quantitäten schnell, so bildet sich eine Spur schwefelsaures Stickstoffoxyd, was wohl von der Erwärmung herrührt. Erhitzt man das Gemenge aber schnell in einer Retorte, so erfolgt eine Zersetzung, der Hals der Retorte füllt sich mit rothen Dämpfen und es destillirt zuerst eine salpetersäurehaltige, dann eine reine Schwefelsäure

*) Berzelius's Lehrbuch der Chemie. II. Th. S. 40.

über, und im Rückstande bleibt Schwefelsäure, die schwefelsaures Stickstoffoxyd aufgelöst enthält. Ist die Schwefelsäure durch organische Substanzen gefärbt und entfärbt man sie so, dass man sie erhitzt und tropfenweise Salpetersäure hinzufügt, so wird sie durch schwefelsaures Stickstoffoxyd verunreinigt.

Hiernach müsste die Schwefelsäure frei von jeder Oxydationsstufe des Stickstoffes im Handel vorkommen, wenn sie ein spec. Gew. von 1,84 hat, von welcher Stärke sie jedoch selten vorkommt, und nur mit schwefelsaurem Stickstoffoxyd verunreinigt sein, wenn sie durch Salpetersäure entfärbt ist. In neueren Zeiten wird die Schwefelsäure in Blasen aus Platin concentrirt, die so eingerichtet sind, dass fortwährend verdünnte Schwefelsäure zu der concentrirteren fliesst, und diess ist vielleicht Ursache, dass sich dann schwefelsaures Stickstoffoxyd bildet, das dann nicht mehr abdestillirt.

Barruel *) hat vorgeschlagen, die unreine Schwefelsäure über Schwefel bei 200° C. zu digeriren, um die Säuren des Stickstoffes zu zerstören, und dann zu destilliren. Destillirt man aber die Säure, so ist diess überflüssig, denn selbst, wenn die Schwefelsäure Salpetersäure enthalten sollte, erhält man durch Destillation eine reine Säure, die man selbst, wie ich erwähnt habe, noch erhält, wenn 1 Pfd. Schwefelsäure mit einer Unze Salpetersäure versetzt wird, eine Verunreinigung, die wohl nie im Handel vorkommt; nur ist es nothwendig, die Vorlage öfters zu wechseln. Enthält die Schwefelsäure schwefelsaures Stickstoffoxyd, so destillirt gleich eine reine Säure über.

Um sich eine reine Schwefelsäure zur Bereitung der Salzsäure zu verschaffen, braucht man nur dieselbe, gleich, ob sie schwefelsaures Stickstoffoxyd oder Salpetersäure enthält, mit 2 Theilen Wasser zu vermischen und sie dann so lange in einer Retorte zu erhitzen, bis Dämpfe von Schwefelsäure übergehen, wobei man zugleich den Vortheil hat, dass die Säure ein spec. Gew. von 1,85 hat.

Bei der Destillation der Schwefelsäure sind viele Vorsichtsmaassregeln vorgeschlagen, um das stossweise Kochen der Säure und das dadurch bedingte Zersprengen des Retortenhal-

*) Centralblatt 1836. S. 315.

ses zu vermeiden, doch sind bei vorsichtiger gleichmässiger Feuerung die meisten, selbst der Platindraht, überflüssig, und ich habe zuletzt immer ohne diesen, selbst auf freiem Feuer, die Schwefelsäure destillirt, ohne je eine verunglückte Destillation erlitten zu haben. Durchaus nothwendig ist es aber, dass der Hals der Retorte nicht zu lang und so weit als möglich ist, und dass die Vorlage nicht unmittelbar auf dem Retortenhalse liegt, sondern durch einen Platindraht von demselben getrennt ist, und dass man ein gleichförmiges Feuer unterhält, was durch Feuern mit Kohlen am besten zu erreichen ist. Man füllt die Retorte zu 2 Drittel mit Schwefelsäure, legt sie mit den gewöhnlichen Vorsichtsmaassregeln in die Sandkapelle und feuert zuerst stark, bis von der Säure starke Nebel aufsteigen; dann mildert man das Feuer, wobei die Säure in ein gelindes Kochen kommt, und unterhält nun gleichmässig das Feuer, wobei nur zu beobachten ist, dass die Säure nicht aus dem Kochen kommt. Sollte diess aber geschehen, so braucht man freilich nicht die Destillation zu unterbrechen, muss aber das Feuer sehr vorsichtig verstärken, damit die Säure nicht plötzlich in ein zu stürmisches Kochen geräth.

LXIV.

Ueber das Oel aus dem Esdragon, der Sabina, das Cinnhydramid und das Campherbromür.

Von

LAURENT.

(Compt. rend. T. X. pag. 531.)

Das Esdragonöl kocht bei 206°, sein spec. Gew. ist 0,945. Die Dichtigkeit des Dampfes beträgt 6,157.

Seine Formel ist $C_{24}H_{32}O_2$; sie stellt 4 Volumina des Dampfes dar.

$$
\begin{aligned}
24\ C &= 24 \times 0{,}8428 = 20{,}2272 \\
32\ H &= 32 \times 0{,}0688 = 2{,}2016 \\
2\ O &= 2 \times 1{,}1026 = 2{,}2052
\end{aligned}
$$

$$\frac{24{,}6340}{4} = 6{,}158.$$

Es kann sich mit Schwefelsäure verbinden und eine Säure bilden, welche ich *Sulfodraconsäure* nenne. Der sulfodraconsaure Baryt ist zusammengesetzt aus:

$$C_{24}\ H_{32}\ O_2,\ SO_3 + BaO.$$

Mit Salpetersäure giebt das Oel 5 neue krystallisirbare Säuren.

Das Sabinaöl hat dieselbe Zusammensetzung und dieselben Eigenschaften wie das Terpentinöl.

Das Cinnhydramid ist eine krystallisirte Substanz, welche ich bei der Behandlung des Zimmtöles mit Ammoniak erhalten habe. Seine Formel ist:

$$C_{18}\ H_{18}\ N_{4/3}\ O.$$

Das Substitutionsgesetz ist hierin nicht befolgt, denn das Zimmtöl hat 1 Aeq. Sauerstoff verloren und statt dessen 3 Aeq. Wasserstoff und Stickstoff aufgenommen. In der That entsteht die Verbindung aus folgender Reaction:

$$(C_{18} H_{14} O_2 + H_2) + H_4 N_{4/3} = (C_{18} H_{14} N_{4/3} + H_2 + H_2O) + H_2O,$$

welches ausscheidet.

Das Campherbromür ist ein krystallisirter Körper, welcher sich unmittelbar bildet, wenn man Brom und Campher zusammenbringt. Seine Formel ist:

$$C_{20}\ H_{32}\ O_2 + Br_4.$$

Es besitzt Eigenschaften, nach welchen man es als nichts anderes betrachten kann als ein Bromür; denn beim Zutritte der Luft zerfliesst es fast augenblicklich, es entwickelt sich Brom, und Campher bleibt zurück.

Ammoniak verwandelt es augenblicklich in Campher.

Die Destillation ändert es gleichfalls in Brom und Campher um, aber zu gleicher Zeit entwickelt sich ein wenig Bromwasserstoffsäure und es bildet sich eine kleine Menge einer öligen bromhaltigen Substanz. Diese letztere kommt durch folgende Reaction zu Stande:

$$C_{20} H_{32} O_2 + Br_4 = C_{20} H_{30} Br_2 O_2 + H_2 Br_2,$$ welches entweicht.

LXV.

Ueber die Chlornaphthalinsäure und Producte aus der Einwirkung der Salpetersäure auf die Naphthalinchlorüre.

Von

LAURENT.

(*Compt. rend. T. X. p. 947.*)

1) Die Chlornaphthalinsäure ist gelb, krystallisirt und flüchtig, ohne dabei zersetzt zu werden. Die Salze, welche sie bildet, sind sehr schön und können krystallisirt erhalten werden; sie besitzen sehr auffallende Farben, welche in allen Tönen wechseln, vom Goldgelben bis zum Karminrothen, indem sie durch die orangen und rothen Nüancen hindurchgehen.

Die höchst merkwürdige Zusammensetzung der Säure wird ausgedrückt durch:

$$C_{20} H_8 Cl_2 O_3 + O_2.$$

Sie ist der Substitutionstheorie entgegen, denn das Naphthalin hat 4 Aeq. Wasserstoff verloren (H_8), welche durch 6 Aeq. von Sauerstoff und Chlor ersetzt sind.

2) Die Oxychloronaphthalose ist krystallisirbar, ohne Zersetzung flüchtig und wird durch Alkalien nicht verändert. Die Salpetersäure verwandelt sie in Naphthalinsäure. Ihre Formel ist:

$$C_{20} H_8 Cl_4 O_2.$$

Sie stellt Naphthalin dar, welches 4 Aeq. Wasserstoff gegen 4 Aeq. Chlor und Sauerstoff ausgetauscht hat.

3) Die Oxychloronaphthalenose krystallisirt in Nadeln, ist unverändert bei der Destillation, bei der Einwirkung der Alkalien und der Salpetersäure. Ihre Formel ist:

$$C_9 H_6 Cl_6 O.$$

Sie stellt ein Naphthalinradical dar, welches 11 At. Kohlenstoff ohne Substitution verloren hat. Diese 3 Verbindungen werden vermittelst der Salpetersäure auf die chlorwasserstoffsaure Chloronaphthalise erhalten.

LXVI.

Ueber eine neue Verbindung des Platinchlorürs mit Ammoniak, als Radical der Salze von Gros.

Von

JULES REISET.

(Compt. rend. T. X. p. 870.)

Wird das Platinchlorür mit flüssigem Ammoniak behandelt, so verwandelt es sich sehr schnell in eine Substanz von ausgezeichnet grüner Farbe, indem eine bedeutende Temperaturerhöhung stattfindet. Wird dieses grüne Pulver auf ein Filter gebracht und ausgewaschen, so gleicht es in jeder Beziehung dem grünen Salze, welches Magnus entdeckt hat und welches nach der Formel $Pt Cl_2 N_2 H_6$ zusammengesetzt ist. Wie dieses besitzt es die Eigenschaft, mit Salpetersäure die merkwürdige Reihe von Salzen zu liefern, welche Gros entdeckt hat.

Wenn man, anstatt sich mit der Bildung des Magnus'schen Salzes zu begnügen, das Platinchlorür mit dem Ammoniak kocht, mit der Vorsicht, das verdampfte Ammoniak immer wieder zu ersetzen, so löst sich endlich das grüne Salz vollständig auf; wird die Flüssigkeit vorsichtig abgedampft, so liefert sie beim Erkalten sehr schöne Nadeln. Wird Magnus'sches Salz unmittelbar mit Ammoniak behandelt, so erhält man dieselben Krystalle.

Diese Krystalle sind auflöslich in Wasser und Ammoniak und werden aus diesen Auflösungen durch Alkohol niedergeschlagen. In einer Glasröhre erhitzt, verlieren sie zuerst Ammoniak bei einer Temperatur von ungefähr 250°, darauf condensiren sich dicke Dämpfe von Salmiak an den Wänden des Gefässes, und gegen das Ende der Erhitzung bemerkt man leicht die Gegenwart von freier Chlorwasserstoffsäure; der nicht flüchtige Rückstand besteht aus reinem metallischen Platin. Kaustisches Kali entwickelt in der Kälte kein Ammoniak, seine Gegenwart wird erst bemerkbar, wenn man das Salz längere Zeit damit kocht. Die Analyse führte zu folgender Formel:

$$Pt Cl_2 N_4 H_{12},$$

also 1 At. Platinchlorür mit 2 At. Ammoniak.

Wenn man die Formel der von Gros erhaltenen Salze

betrachtet, die man bekommt, wenn man Salpetersäure auf das grüne Salz von Magnus einwirken lässt, so sieht man, dass die neue Verbindung, welche ich beschrieben habe, ein Radical ist, welches, mit Sauerstoff verbunden, die Rolle einer starken Basis spielt, fähig ist, Säuren zu sättigen und mit ihnen die Salze von Gros darzustellen.

Die allgemeine Formel von Gros ist:

$$PtCl_2N_4H_{12} + O; + Ac.$$

$PtCl_2N_4H_{12}O$ ist die Basis, welche eine Quantität einer Säure zu sättigen vermag, welche durch Ac angedeutet wird.

Es wurde mir leicht, mich davon zu überzeugen, dass der Körper, den ich analysirt habe, auch wirklich die Rolle eines Radicals spielen könnte. Behandelt man ihn mit Salpetersäure bei einer gelinden Temperatur, so entwickeln sich rothe Dämpfe; die filtrirte Flüssigkeit lässt ein Salz anschiessen, welches dieselbe Zusammensetzung zeigt wie das salpetersaure Salz von Gros, nämlich:

$$PtCl_2N_4H_{12}O, N_2O_5.$$

Das Chlorür des Radicals, oder das chlorwasserstoffsaure Salz von Gros, wird sehr leicht erhalten, wenn man gasförmiges Chlor in die Auflösung des Körpers leitet; da das neue Chlorür sehr wenig in Wasser auflöslich ist, so fällt es nieder in Gestalt eines krystallinischen Pulvers, dessen Zusammensezzung genau mit dem chlorwasserstoffsauren Salze von Gros übereinstimmt und dessen Formel $PtCl_2N_4H_{12} + Cl_2$ ist.

Die Existenz dieses Radicals erklärt sehr leicht die Reihe der Gros'schen Salze *).

LXVII.

Ueber den künstlichen Pyroxen in den Schlacken der Hohöfen.

Von

NOEGGERATH.

(Compt. rend. T. X. p. 897.)

Der künstliche Pyroxen ist nichts Neues mehr, seit Mitscherlich die Neigungswinkel dieser Substanz in den Schlak-

---

*) Vgl. die Abhandlung von Gros in Liebig's Ann. d. Pharm. Sept. 1838. Bd. XXVIII. S. 1.

ken aus den Kupferhütten von Fahlun aufgefunden hat und seit Mitscherlich und Berthier selbst dahin gelangten, wirkliche Krystalle dieser Substanz zu erhalten, indem sie die Bestandtheile derselben in einem Porcellanofen zu Sèvres zusammenschmolzen *).

Die Proben des künstlichen Pyroxens, welche ich der Academie mitzutheilen die Ehre habe, unterscheiden sich durch ihre Krystallform so, dass sie eine besondere Aufmerksamkeit verdienen, sowohl ihrer selbst wegen, als auch durch die Beziehung zu ihrem Ursprunge. Man hat öfters Krystalle von der Grösse eines Zolles gefunden, mit Winkeln, welche sehr genau zu messen waren. Sie sind grünlich oder grau, mit einem Stich in's Violette. Obgleich sie undurchsichtig sind, nähern sie sich sehr dem Genus des Pyroxens, welches mit dem Namen des *Diopsid* bezeichnet wird. Die Krystalle bilden sich in sehr grosser Menge in den Schlacken des Hohofens von Olsberg bei Bigge, in dem Regierungsbezirke Arensberg, seit der Hohofen mit heisser Luft betrieben wird. Sie entstehen in den Höhlungen der Schlacke, welche über den Gang fliesst. Die Krystalle vereinigen sich so innig mit der amorphen Masse, dass diese Schlacke fast völlig aus Pyroxen gebildet zu sein scheint. In dem erwähnten Hohofen werden Eisenoxyde von Brilon geschmolzen. Das oxydirte wasserhaltige Eisen, welches man hinzufügt und das man aus einer benachbarten Grube erhält, scheint sehr die Bildung der Krystalle zu begünstigen. Das letztere liegt in einem Diorit, der sehr reich an Feldspath ist.

Indessen scheint die heisse Luft die hauptsächliche Ursache zu sein, welche zur Bildung dieser Krystalle beiträgt. Man hat sie niemals erhalten, als man dieselben Mineralien mit kalter Luft schmolz.

Dieser letztere Umstand würde sehr wichtig sein, wenn er allgemein festgestellt wäre. Da die Anwendung der heissen Luft in den Hohöfen von Tage zu Tage zunimmt, so könnte man leicht seine Aufmerksamkeit auf die Bildung der künstlichen Mineralien dabei lenken. Es ist sehr wahrscheinlich, dass sich die Beispiele davon dann sehr vermehren werden.

---

*) *Ann. de chim. et de phys. T. XXIV. p. 364.* D. Red.

LXVIII.
Ueber die Oxydation der Metalle durch Glas und den Mangel an Durchsichtigkeit bei alten Gläsern.

Von

GEORG KNOX.

(*The Lond. and Edinb. phil. Mag. März 1840. p. 226.*)

In einem kürzlich erschienenen Werke über die Glasfabrication wird ein Versuch von Guyton Morveau erwähnt, bei dem 6 p.C. Kupferfeile mit zerstossenem Glase gemengt und geschmolzen worden war, worauf es eine durch die ganze Masse gleichförmig verbreitete rothe Farbe annahm, welche so dunkel war, dass sie das Glas beinahe undurchsichtig machte. Die Veranlassung zu diesem Versuche gab ein Arbeiter in der Glashütte, welcher einen erhitzten kupfernen Löffel in ein Gefäss mit geschmolzenem Glase getaucht hatte. Der kupferne Löffel schmolz. Die Scheiben wurden wie gewöhnlich gegossen und ausgeglüht, und als sie fertig waren, fanden die Arbeiter zu ihrem Erstaunen, dass nicht allein Körner metallischen Kupfers sich in der Substanz des Glases befanden, sondern dass auch gleichförmig gefärbte Streifen von schöner glänzend rother Farbe durch die ganze Masse vertheilt waren.

Der Versuch von Guyton Morveau, welcher nur eine Wiederholung von dem des Arbeiters war, scheint seine Aufmerksamkeit nur in geringem Grade auf sich gezogen zu haben, indem er glaubte, dass die Farbe von einer unvollkommenen Oxydirung herrühre, da das Kupferoxyd dem Glase eine grünliche Farbe ertheilt.

Anfangs glaubte ich, dass die rothe Farbe von der wirklichen Auflösung des metallischen Kupfers herrührte, indem sich die in der Masse befindlichen Kupferkügelchen nach dem Erkalten aus dem aufgelösten Zustande abgesetzt hätten. Um mich darüber aufzuklären, mengte ich Eisen, Blei, Kupfer, Silber, Wismuth, Antimon, Zinn, Gold, Platin, alle sehr fein zertheilt, mit gepulvertem Glas in verschiedenen Verhältnissen, und fand, dass Glas beim Mengen mit Eisenfeile fast eben so viel Eisen oxydirt und auflöst, wenn es damit im metallischen Zustande, als wenn es damit als Oxyd gemengt wird. Vom Kupfer wird

nur eine kleine Menge oxydirt und aufgelöst, indem es dem Glase eine grüne Farbe ertheilt, während der Ueberrest durch die ganze Masse als Kupferkügelchen und rothe Streifen verbreitet zurückbleibt, welche wahrscheinlich Oxydul sind, während vom Blei (gegen dessen Oxyd das Glas eine starke Verwandtschaft hat) sich nur ein kleiner Theil oxydirt, wenn es damit im metallischen Zustande gemengt wird, indem der Ueberrest als Kügelchen durch die ganze Glasmasse verbreitet ist. Zinn, Antimon und Wismuth werden leichter oxydirt und lösen sich leichter auf als Blei. Gold giebt dem Glase beim Schmelzen damit eine hellgrüne Farbe, welche desto dunkler wird, je mehr sich verhältnissmässig Kieselerde in dem Glase befindet, indem eine dunklere Farbe mit dem doppelt-kieselsauren als mit dem einfach-kieselsauren Kali entsteht und eine noch dunklere bei Anwendung von deutschem Glase (welches eine grosse Menge Kieselerde enthält). Goldkügelchen sind (wie beim Blei und Kupfer) durch die ganze Masse verbreitet. Wird die Hitze gesteigert und der das Gold enthaltende Schmelztiegel einige Stunden in dem Ofen gelassen, so nimmt das Glas eine blassrothe Farbe an, die es durch das Goldoxydul erhält. Wird Platinschwamm mit Glas geschmolzen, so sinkt er wegen seiner Unschmelzbarkeit auf den Boden des Tiegels. Wenn man Holzkohle mit Glas erhitzt, so wird eine grosse Menge oxydirt, während der Ueberrest das Aussehen eines mechanischen Gemenges hat.

Aus diesen Versuchen erhellt, dass Glas bei einer hohen Temperatur nicht allein die Eigenschaft besitzt, die Metalle zu oxydiren und eine chemische Verbindung mit dem Oxyde zu bilden, sondern auch, nach erfolgter Sättigung, die Oxyde und wahrscheinlich auch die Metalle selbst im geschmolzenen Zustande aufzulösen, indem das letztere nach dem Erkalten des Glases als Kügelchen, welche in seinen Zwischenräumen verbreitet sind, abgesetzt wird (wenigstens scheint das Aussehen, welches das Glas hat, diese Meinung zu begünstigen).

Da die durch das Schmelzen der Metalle mit Glas erhaltenen Farben in vielen Fällen von denen abweichen, welche bei Anwendung ihrer Oxyde erhalten werden und das matte undurchsichtige Aussehen haben, welches bei altem Glase so merkwürdig ist, so führte mich diess auf die Annahme, dass die Alten keine jetzt

unbekannte Farbsubstanz anwandten, sondern dass sie, da ihnen die Mineralsäuren unbekannt waren, die Metalle entweder im metallischen Zustande, als Feilspäne, oder doch in einem unvollkommenen Zustande von Oxydation anwandten. Um über die Wahrscheinlichkeit dieser Vermuthung zu entscheiden, wählte ich 3 Exemplare von Mosaikglas aus, welche Klaproth analysirt hat, und indem ich statt der Oxyde die Metalle in einem fein zertheilten Zustande in demselben Verhältnisse anwandte, erhielt ich gefärbtes Glas von fast derselben Farbe wie die Mosaiks, während die bei Anwendung der Oxyde erzeugten Farben nicht allein ganz verschieden, sondern das Glas auch hell und durchsichtig war.

Ein Glas von lebhaft kupferrother Farbe, das durchsichtig und sehr glänzend war, enthielt in 200 Gr. 142 Kieselerde, 28 Bleioxyd, 15 Kupfer, 2 Eisen, 5 Thonerde, 3 Kalk.

Ein anderes von einer hellen Grünspanfarbe enthielt in 200 Gr. 130 Kieselerde, 20 Kupferoxyd, 15 Blei, 7 Eisen, 13 Kalk, 11 Thonerde.

Ein Exemplar von blauem Glase enthielt in 200 Gran 163 Kieselerde, 19 Eisenoxyd, 1 Kupferoxyd, 3 Thonerde, ½ Kalk.

LXIX.

Darstellung von Kupferoxydul.

Sehr dicke Drähte von reinem russischem Kupfer wurden in einem Gay-Lussac'schen Muffelofen sogleich einer sehr heftigen Weissglühhitze ausgesetzt, welche, nachdem sie eine halbe Stunde gedauert hatte, bis auf Dunkelrothglühhitze vermindert wurde. Nach mehreren Stunden wurde das Oxyd herausgenommen. Es bildete schwarze krystallinische Massen, welche zum Theil hohl waren und ein schön purpurrothes Pulver gaben. In den meisten befand sich ein dünner Metalldraht, um den sich das Oxydul krystallinisch herumgelegt hatte. Ein anderes Mal wurde die Dunkelrothglühhitze ungefähr 8—9 Stunden unterhalten. Beide Producte wurden durch Wasserstoff reducirt.

		1.	2.
Erste Portion.	Cu	88,66	88,54
	O	11,34	11,46.

		1.	2.	3.
Zweite Portion.	Cu	88,70	88,61	88,65
	O	11,30	11,39	11,35.

R. F. Md.

LXX.

Versuche über die Stärke und den Preis der Beleuchtung mit Stearinsäurekerzen (Milly-Kerzen)

sind von Karmarsch und Heeren angestellt worden (*Mitth. des Gewerbevereins im Königr. Hannover. Liefr. 20*). Es ergiebt sich aus denselben, dass die Leuchtkraft der Millykerzen nur drei Viertel von der der Wachskerzen ist, dass also, um beide Arten von Beleuchtung in gleichem Grade ökonomisch zu machen, die Milly-Kerzen auch nur drei Viertel des Preises der Wachskerzen kosten müssten.

LXXI.

Fabrication von chlorsaurem Kali.

Hr. Pelouze hat ein neues Verfahren hierzu vorgeschlagen. Es besteht darin, dass man kohlensaures Natron statt des kohlensauren Kali's anwenden soll. Bei der Zersetzung des kohlensauren Natrons durch Chlor mit den geeigneten Vorsichtsmaassregeln erhält man Kochsalz und chlorsaures Natron, das man dann leicht durch eins der wohlfeilen, im Handel vorkommenden Kalisalze in chlorsaures Kali verwandeln kann (*Journ. de pharm. Mars 1840*).

LXXII.

Ueber das sogenannte Phosphorhydrat.

Von

R. F. MARCHAND.

Pelouze *) hat zuerst die weisse Kruste, welche den

*) Poggend. Ann. Bd. XXV. S. 188.

alten Phosphor bedeckt, für ein Hydrat desselben erklärt, wogegen H. Rose *) dieselbe nur für Phosphor in einem andern Aggregationszustande erklärt. Mulder **) glaubt dagegen, die weisse Phosphorkruste sei eine Verbindung von Phosphoroxyd mit Phosphorwasserstoff. Er hat bemerkt, wie die weissen Phosphorstangen von lufthaltigem destillirtem Wasser roth gefärbt wurden, und hat eine ähnliche weisse Substanz unmittelbar erhalten, als er Phosphorwasserstoff auf rothes Phosphoroxyd leitete.

Ich war im Besitze eines sehr schönen, fast völlig glasähnlichen durchsichtigen Phosphors, welchen ich in destillirtem Wasser dem Lichte aussetzte, in der Absicht, eine möglichst grosse Quantität der weissen Kruste zu erhalten. Zuerst wurden die Stangen roth gefärbt, und dort, wo directes Sonnenlicht auf sie einwirkte, erhielt sich diese rothe Färbung viel länger als an andern Stellen, wo sie schneller in die weisse Kruste überging. Nach einem Jahre war die Kruste so dick geworden, dass eine grosse Quantität *rein* abgeschabt werden konnte, ohne sie mit unverändertem Phosphor zu verunreinigen. Wie Rose es gethan, wurde diese weisse Masse zwischen Filtrirpapier stark ausgepresst, in einer Porcellanschale über Schwefelsäure unter die Luftpumpe gebracht und mehrere Tage im luftleeren Raume gelassen. An dem ersten Abende war ein schwaches Leuchten zu bemerken, welches aber bald verschwand. Als Luft hinzugelassen wurde, entzündete sich die Masse, ganz eben so, wie es Phosphor gethan haben würde, wenn man ihn ähnlichen Umständen ausgesetzt hätte.

Mein ganzer Vorrath der weissen Substanz war bei diesem Versuche geopfert worden, und ich fürchtete, wiederum wenigstens ein Jahr warten zu müssen, ehe ich genug von der Kruste erhalten könnte, um den Versuch zu wiederholen. Ich bemerkte indessen zu meinem Erstaunen, dass schon nach wenigen Wochen die ganz rein abgeschabten Cylinder sich wieder mit einer Haut überzogen, welche nach 3—4 Monaten so dick geworden war, dass man genug Ausbeute davon sammeln

*) Ebend. Bd. XXVII. S. 563.

**) D. Journ. Bd. XIII. S. 383.

konnte. Ich verfuhr mit dieser auf ähnliche Weise wie früher, nur dass ich die Trocknung der Substanz mit Schwefelsäure unter einer Glocke vornahm, welche nicht luftleer gemacht wurde. Darauf brachte ich, wie Rose, dieselbe in eine lange gewogene Glasröhre, deren unteres Ende zugeschmolzen war, bestimmte ihre Quantität und tauchte sie in heisses Wasser. Dabei bemerkte ich in dem kälteren Theile der Röhre eine so unbedeutende Quantität Wasser, dass ich sie nur auf hygroskopische Feuchtigkeit schieben kann, welche zufällig beim Phosphor zurückgeblieben war. Diese wurde sorgfältig entfernt und der Rückstand, *welcher sich in gewöhnlichen Phosphor verwandelt hatte*, gewogen. Das Gewicht hatte um fast nichts abgenommen.

I.	0,5285 Gr. weisse Substanz	0,0005 Gr. Verlust.
II.	0,729 — — —	0,0005 — —
III.	0,63225— — —	0,00025— —

Man kann wohl rechnen, dass diese Differenzen nur zufällig sind. Der geschmolzene Phosphor war völlig weiss, eben so wie der ursprüngliche, aus dem der dunklere rothe entstanden war.

Es schien mir diess zu beweisen, dass Rose's Meinung die richtige sei. Indessen sind Mulder's Angaben so direct, dass ich namentlich auf diese noch Rücksicht nehmen zu müssen glaubte. Ich brachte daher weiss gewordene Phosphorstangen in lufthaltiges Wasser und liess sie darin mehrere Wochen liegen, ohne eine Farbenveränderung zu bemerken, leitete sodann auf dieselben unter Wasser Sauerstoff, gleichfalls ohne bemerkbare Wirkung. Dieselben Versuche wurden mit den abgeschabten Rinden angestellt, eben mit demselben Erfolge. Es scheint also bei Mulder's Versuchen noch etwas Anderes im Spiele gewesen zu sein. Die Verbindung von Phosphoroxyd mit Phosphorwasserstoff habe ich gleichfalls dargestellt und sie, wie Mulder, der weissen Rinde sehr ähnlich gefunden, doch namentlich in ihrem Verhalten in der Hitze sehr verschieden.

Ich glaube deshalb annehmen zu müssen, die weisse Rinde sei nur, wie Rose zuerst behauptet hat, Phosphor in verändertem Aggregationszustande.

LXXIII.

Ueber das Vorkommen der Harnsäure in der Gartenschnecke und andern Specien der Gattung Helix.

Von

C. MYLIUS in Berlin.

Ein Aufsatz über die Bestandtheile der Gartenschnecke von Figuier im *Journ. de Pharm. 1840. p. 113* veranlasst mich, eine vor mehreren Jahren gemachte Beobachtung über das Vorkommen der Harnsäure in denselben mitzutheilen. Figuier glaubt, die (vielleicht problematische) Wirksamkeit der *Helix pomatia* gegen Schwindsucht nicht dem Schleime zuschreiben zu dürfen, und suchte deshalb andere nähere Bestandtheile darin auf. Er erhielt aus denselben, nachdem sie durch Schlagen mit einer Ruthe in Wasser von dem Schleime befreit und dann mit Aether extrahirt worden waren, durch Abdampfen des letzteren ein, wie er sagt, schwefelhaltiges *fettes Oel*, das er sogleich mit dem Namen *Helicin* belegt und in den Arzneischatz einführt. *Harnsäure* suchte er vergeblich in den Excrementen.

Nach meiner Erfahrung befindet sich diese in einem drüsigen Organ, unmittelbar unter der Schale, also ohne Zweifel der Harnblase, in fester Form secernirt, so dass sie, durch die bedeckende Haut weiss durchschimmernd, sogleich sichtbar wird. Um sie zu gewinnen, hat man nur nöthig, das Organ aufzuschneiden und den darin enthaltenen weissen Brei in ein Probirgläschen zu streichen. Ist von mehreren Schnecken eine Quantität gesammelt, so wird sie mit Wasser öfters geschüttelt, wodurch der Schleim suspendirt und abgegossen werden kann, während die Harnsäure sich zu Boden setzt. Diese einfache, ganz mechanische Operation genügt, um das Product rein zu gewinnen, und giebt einen abermaligen Beweis, wie nöthig, selbst bei den kleineren Thieren, eine gesonderte Untersuchung der einzelnen Absonderungsorgane ist; ganze Thiere mit chemischen Agentien zu behandeln, ist unschicklicher, als in der Phytochemie ganze Pflanzen mit Wurzeln, Stengeln, Blättern, Blüthen und Früchten.

Die so gewonnene Harnsäure, welche von frischen Schnekken rein weiss ist, zeichnet sich dadurch aus, dass sie keine

krystallinischen Theilchen enthält, sondern ein pulveriges Ansehen hat und, gelinde bewegt, wie *Lycopodium* rollt. Unter dem Mikroskope betrachtet, zeigen sich die Körnchen vollkommen sphärisch, durchscheinend und von verschiedener Grösse, die grössten 0,00014, die kleinsten 0,00006 und im Durchschnitt 0,00010 eines pariser Zolles; wenige waren durch die Gewinnung zerbrochen *).

Die Ausbeute beträgt von jeder Gartenschnecke ungefähr 1¾ Gr. Die Harnsäure kommt in gleicher Weise auch in anderen Specien der Gattung *Helix* vor; ich fand sie in *Helix pomatia*, *H. nemoralis* und *H. hortensis*, aber nicht in den Wasserschnecken der Gattungen *Limnaea* und *Planorbis*.

Um die Identität des Stoffes mit Harnsäure festzustellen, wurden folgende Versuche gemacht:

Wasser, kalt damit behandelt, löst nichts davon auf; in der Siedehitze unmerklich; aber beim Erkalten bildet sich eine ziemlich undurchsichtige Milch. Die Lösung röthet Lakmus. Aether löst nichts auf.

Alkohol wirkt weder in der Kälte noch in der Wärme darauf ein, eben so wenig Salzsäure und verdünnte Schwefelsäure.

Salpetersäure bewirkt Auflösung mit Aufbrausen; die Auflösung wird durch Zusatz von Ammoniak geröthet, und wenn dieselbe vorher verdunstet und den Dämpfen von Ammoniak ausgesetzt wurde, entstand eine prächtige Purpurfarbe.

Concentrirte Kalilauge löste nichts, aber sogleich bedeutend beim Verdünnen; damit gekocht, entwickelt sich daraus *kein* Ammoniak; Säuren scheiden Harnsäure wieder als ein weisses Pulver ab. In einer Glasröhre erhitzt, sublimirt kohlensaures Ammoniak und es entweicht Ammoniakgas; später zeigt sich ein sehr bemerkbarer Geruch nach Blausäure, Brandöl, und etwas Kohle bleibt zurück. Im Platintiegel verbrennt die Substanz ohne Rückstand.

Aus diesen Versuchen geht zugleich hervor, dass in den

---

*) Die mikroskopische Untersuchung wurde mit einem grossen Schieck'schen Instrumente angestellt, bei einer 600- und 1000fachen Vergrösserung. Wenn man die Kügelchen zerdrückte, zeigten die Fragmente keine krystallinische Structur. R. F. Md.

zeichneten Schnecken die Harnsäure weder an Ammoniak, och an feuerbeständiges Alkali gebunden ist, sondern in reiem Zustande die Secretion bildet. Schon früher hat Jacobson ie Harnsäure in den Gartenschnecken gefunden, aber nicht die leinheit derselben nachgewiesen.

LXXIV.

Literarische Nachweisungen.

Poggend. Ann. der Phys. 1840. 5.

Ueber die Zersetzung der Schwefelmetalle durch Chlorgas. Von L. R. Fellenberg.

Ueber die Gichtgase des Kupferschieferofens zu Friedrichshütte bei Rothenburg. Von R. Bunsen.

Beiträge zur Kenntniss des Feldspathes. Von H. Abich.

Ueber den Euxenit, eine neue Mineralspecies. Von Th. Scheerer.

Ueber zwei natürlich vorkommende Arsenikstufen des Eisens. Von demselben.

Ueber die Zusammensetzung des Lievrits. Von C. Rammelsberg.

Der Danburit, eine neue Mineralspecies. Von Ch. U. Shepard.

Ann. d. Chem. u. Pharm. April.

Chem. Notizen. Von R. Böttger. (Ueberziehung von Kupfer und Messing mit einer Zinkschicht auf nassem Wege. Der Russ, ein unwesentlicher Bestandtheil der Braconnot'schen Tinte. Ueber die von Erglühen begleitete Zersetzung mancher Stoffe mit Bleiüberoxyd. Pyrophore. Anwendung des Kreosots bei Verbrennungen. Entstehung der Ameisensäure bei Zersetzung der Weinsäure durch Mennige. Darstellung des Xyloidins.)

Untersuchung der Flüssigkeit der Froschgeschwulst (Ranula). V. L. Gmelin.

Der Zustand der Chemie in Preussen. Von J. L.

Dieselben. Mai.

Ueber einige Zersetzungsproducte des Bittermandelöles. Von N. Zinin.

Neues Mineral von Langbanshytta bei Fahlun. Beschrieben und analysirt vom Prof. O. B. Kühn in Leipzig.

Phosphorsaures Kupferoxyd von Hirschberg an der Saale im Reuss. Voigtlande. Analysirt von demselben.

Ueber das Verhalten des essigsauren Zinkoxyds in höherer Temperatur. Von K. Völckel.

Ueber die Rhodizonsäure. Von T. F. Heller.

Ueber die Säure im Terpentinöl.

Reactionen. Von W.

Ueber Leinöl und Leinölfirniss und über das Verhalten des Phosphors gegen ätherische Oele. Von L. Jonas.
Jodgehalt der Pottasche. Vorkommen des Jods in Pflanzen.

Archiv der Pharm. Mai.

Beiträge zur chem. Kenntniss der äther. Oele. Von R. Brandes.

Dasselbe. Juni.

Ueber Bernsteinsäure im Retinit, der Braunkohle etc. V. Cerutti.
Darstellung des Jodeisens. Von Voget.

Repert. d. Pharm. Bd. XXI. Heft 2.

Ueber die Wirkungen des Strychnins. Von Girl.
Ueb. die Kennzeichen des ächten braunen Catechu. V. H. Reinsch.
Untersuchung d. Cannabis sativa. Von Schlesinger.

Jahrbuch der praktischen Pharmacie. 3. Jahrg. 1. Liefr. 1. Hälfte.

Cannabis sativa und Urtica dioica. Analysirt von Bohlig.
Untersuchung d. Radix levivistici. Von Riegel.

Literatur.

Kritische Beleuchtung der Werner'schen Gangtheorie aus dem gegenwärtigen Standpuncte der Geognosie. Von Friedrich Constantin Freiherrn von Beust, k. s. Bergrath. Freiberg. Verlag von J. G. Engelhardt. 1840. 8. 2 Thlr.

Vollständiges Taschenbuch der theoretischen Chemie zur schnellen Uebersicht und leichten Repetition. Bearbeitet von Dr. C. G. Lehmann. Leipz. bei Fr. Volkmar. 1840. 12. 1 Thlr. 12 Gr.

J. S. T. Gehler's physikalisches Wörterbuch, neu bearbeitet von Gmelin, Littrow, Muncke, Pfaff. 9. Bd. 3. Abtheil. V. Leipzig bei E. B. Schwickert. 1840.

Handbuch der Pharmacie etc. Von P. L. Geiger. 5. Aufl., neu bearbeitet von Dr. Justus Liebig etc. 5. Lief. Heidelberg bei C. F. Winter. 1839.

Technologische Encyklopädie oder alphabetisches Handbuch der Technologie, der technischen Chemie und des Maschinenwesens. Zum Gebrauche für Kameralisten, Oekonomen, Künstler, Fabricanten und Gewerbtreibende jeder Art. Herausgegeben von Joh. Jos. Prechtl, k. k. ö. wirkl. Regierungsrathe u. Director des k. k. polytechn. Instituts etc. 10. Bd. Mühlen-Papierfabrication. Mit den Kupfertafeln 203—230. Stuttgart 1840. Im Verlage d. J. G. Cotta'schen Buchhandl. Wien, bei Gerold. 8.

